

Untersuchung der Porosität dünner Schichten auf Eisen

Ein Modell zur Porositätsbestimmung
dünner Schichten auf der Basis
der Korrosion von Eisen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Yun-Young Lee
aus Busan (Südkorea)

MARBURG/LAHN 2003

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg als Dissertation
am 02.07.2003 angenommen.

Abgabedatum 18.06.2003

Erstgutachter Prof. Dr. Wolfgang Ensinger

Zweitgutachter Prof. Dr. Gerhard K. Wolf, Universität Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 15.07.2003

한국에 있는 우리 가족에게 드립니다.

Meiner lieben Familie in Korea

Du enthüllst, was tief verbogen ist, du siehst, was im Dunkeln ist; doch dich selbst umstrahlst reinstes Licht. (Daniel 2,22)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
I	Grundlagen	5
2	Beschichtungstechniken	6
2.1	PVD (Physical Vapour Deposition)	7
2.1.1	Aufdampfen	7
2.1.2	Sputtern (Kathodenzerstäubung)	8
2.1.3	Koaxiale Vakuum Lichtbogen Abscheidung (CVAD)	11
3	Materialien	15
3.1	Kohlenstoff	15
3.1.1	Amorpher Kohlenstoff (a-C)	16
3.2	Eisen	18
3.3	Wolfram	19
4	Schichtwachstum	21
4.1	Keimbildung und Wachstumsmodus	21
4.2	Das Wachstum der Mikrostruktur	22
4.2.1	Modell nach Movchan und Demchishin	23
4.2.2	Modell nach Thornton	24
4.2.3	Modell nach Grovenor, Hentzell und Smith	25
5	Theorie der Korrosion	26

5.1	Thermodynamische Betrachtung der Korrosion	27
5.2	Kinetische Aspekte der Korrosion	28
5.3	Korrosionsarten	31
5.3.1	Gleichmäßige Korrosion	31
5.3.2	Örtliche Korrosion	31
5.3.3	Kontaktkorrosion	32
5.3.4	Selektive Korrosion	33
5.4	Korrosion und Passivität des Eisens	33
5.4.1	Aktiv-Passiv-Übergang	36
5.4.2	Passivbereich	36
5.5	Lokale Korrosion an Schichtfehlern	37
5.5.1	Das Wachstum eines Schichtfehlers	39
5.5.2	Unabhängiges Wachstum vieler Schichtfehler	40
5.5.3	Abhängiges Wachstum vieler Schichtfehler	40
II	Experimenteller Teil	42
6	Anfertigung der Messproben	43
6.1	Herstellung dünner Schichten	43
6.1.1	Koaxiale Vakuum-Lichtbogen-Verdampfung	43
6.1.2	Aufdampfen	44
6.1.3	Biasgestütztes Sputtern	44
6.2	Probenvorbereitung	45
6.2.1	Vorbehandlung	45
6.2.2	Bestimmung der optischen Oberfläche	46
7	Oberflächen- und Dünnschichtanalyse	47
7.1	Spektroskopische Methoden	48
7.1.1	Raman-Spektroskopie	48
7.1.2	Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (RBS)	50
7.2	Schichtdickenbestimmung	53
7.2.1	Schwingquarz-Methode	53

<i>INHALTSVERZEICHNIS</i>	III
7.2.2 Dektak-Profilometer-Methode	53
7.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)	54
8 Elektrochemische Messung	57
8.1 Apparatur	57
8.2 Messmethode und -bedingung	57
8.2.1 Potentiodynamische Messung	58
8.2.2 Potentiostatische Messung	59
III Ergebnisse	60
9 Charakterisierung der Schichten	61
9.1 RBS-Analysenergebnisse	61
9.2 Ergebnisse der Ramanspektroskopie	76
9.2.1 Ramanspektren von Eisenschichten	76
9.2.2 Ramanspektren von a-C	79
9.3 Die Daten der Messproben	82
10 Modellierung der Korrosionsverläufe	85
10.1 Korrosionsverlauf eines Metallfilms	86
10.2 Korrosionsverlauf einer Doppelschicht	87
10.2.1 Die Bestimmung der relativen Schichtfehleranzahl	91
10.2.2 Bestimmung der absoluten Schichtfehlergröße, -anzahl und der Korrosionsgeschwindigkeit	92
11 Korrosionsverläufe dünner Schichten	95
11.1 Potentiodynamische Messungen	96
11.1.1 Elektrochemische Korrosion an Eisenfilmen	96
11.1.2 Elektrochemische Eigenschaften amorpher Kohlenstoffe . .	99
11.1.3 Vergleich von a-Kohlenstoff-, Wolfram- und Eisenschichten	100
11.1.4 Elektrochemisches Verhalten von CVAD-Mono- und Dop- pelschichten	102
11.2 Potentiostatische Messungen	105

11.3	Bestimmung der relativen Schichtfehleranzahl	105
11.3.1	Durch CVAD hergestellte Doppelschichten	106
11.3.2	Aufdampf-Eisen und Sputter-Kohlenstoff - Doppelschichten	112
11.4	Absolute Bestimmung der Schichtfehler	115
11.4.1	Potentiostatische Messung der CVAD-Eisenfilme	116
11.4.2	Potentiostatische Messungen an CVAD-Eisen/a- Kohlenstoff-Doppelschichten	118
12	REM-Aufnahmen	125
12.1	CVAD Fe/W-Doppelschicht	125
12.2	Aufdampf-Fe/Sputter-C-Doppelschicht.	127
12.3	CVAD Fe/C-Doppelschicht.	129
13	Fehlerbetrachtung	132
13.1	Fehlerbetrachtung 1	133
13.2	Fehlerbetrachtung 2	134
14	Abschließende Diskussion	137
15	Zusammenfassung	140
16	Anhang	143
16.1	Verwendete Geräte	143
16.2	Verwendete Chemikalien	143
16.3	Verwendete Abkürzungen	144
16.4	Ramanspektren	145
16.5	Pourbaix-Diagramme	146
16.5.1	Pourbaix-Diagramm von Eisen mit Teilreaktionen	146
16.5.2	Pourbaix-Diagramm von Wolfram mit Teilreaktionen	148
	Literatur	150

Kapitel 1

Einleitung und Aufgabenstellung

Die Oberflächen- und Dünnschichttechnologie gewinnt in zunehmendem Maße an Bedeutung in der industriellen Anwendung. Die Anwendungsgebiete dünner Schichten liegen darin begründet, dass eine Vielzahl von Materialeigenschaften stark mit dem Oberflächenzustand verbunden sind. Um einige Beispiele zu nennen: In der Optik werden dünne Schichten zur Reflexionsminderung, Reflexionserhöhung oder zur Lichtabsorption bzw. -filterung eingesetzt. In der Mikroelektronik werden integrierte Schaltkreise für die Abscheidung dünner leitender, halbleitender und nichtleitender Schichten hergestellt. Die Miniaturisierung hat auch in der Elektrotechnik nicht Halt gemacht. Kontakte, Widerstände und Kondensatoren werden auch hier schon in Form von dünnen Schichten eingesetzt. In der chemischen Verfahrenstechnik und im Maschinenbau werden dünne Schichten zur Verschleißminderung und definierten Einstellung von Reibzahlen, als Korrosionsschutz, als Hochtemperaturschutz und nicht zuletzt zu dekorativen Zwecken eingesetzt [1].

In dieser Arbeit werden von all den angesprochenen Oberflächeneigenschaften die Korrosionseigenschaften betrachtet. Um die Korrosionseigenschaften eines Systems zu verbessern, ist das Beschichten von Materialien mit Schutzfilmen eine übliche Methode, wobei das System aus einem korrosionsanfälligen Material, einem Schutzfilm und einem korrosiven Medium besteht. In erster Linie dient der Schutzfilm als Barriere, welche das Substrat von dem korrosiven Medium

abschirmt. Deshalb versagt der Korrosionsschutz des Systems, wenn mangelnde Dichtigkeit bzw. Porosität des Schutzfilms gegenüber dem korrosiven Medium vorliegt. Als eine Art von Porosität ist die sichtbare Porosität in Form von nadel-förmigen Löchern von besonderer Bedeutung. Bei dieser Art von Schichtdefekten hat das korrosive Medium direkten Kontakt mit dem Substrat. Die Korrosionseigenschaft des Systems ist schließlich gegeben durch die Porosität, die elektrochemischen Eigenschaften des Substrates in Kontakt mit der Schutzschicht und die Wechselwirkung mit dem korrosiven Medium. Die Korrosionseigenschaften eines beschichteten Substrats werden um so mehr verbessert, je weniger porös dieses ist, d.h. je geringer die Anzahl und je kleiner die Größe der Schichtdefekte ist. Schichtdefekte können in zwei Typen eingeteilt werden: Der erste wird durch den Beschichtungsprozess und der zweite durch die Qualität der Substratoberfläche verursacht. Kolumnares Schichtwachstum, Verunreinigungen an der Oberfläche, Kratzer und mikroskopische Überhänge sind Ursachen für die unvollständige Bedeckung durch die Schutzschicht und bilden Anfangsstellen für die Korrosion. Die Kontrolle der Porosität von dünnen Schichten durch Beschichtungsparameter und durch Oberflächenvergütungsmethoden ist deshalb eine wichtige Aufgabe, um die Korrosionseigenschaften des Systems verbessern zu können. Zur Kontrolle müssen deshalb Defektzahl und Defektgröße bestimmt werden.

In der Vergangenheit wurde versucht, die Korrosion eines von einer Schutzschicht bedeckten korrosiven Substrates zu beschreiben [2, 3]. Leider ist es nicht möglich, die Anzahl und Größe der Defekte in einer einzigen Messung zu bestimmen ohne die Kenntnis einer oder mehrerer spezifischer Parameter. Weiterhin kann durch die Messung der Korrosion von beschichtetem Vollmaterial nicht zwischen verschiedenen Arten von Schichtdefekten unterschieden werden.

Die angesprochenen Vorarbeiten lassen vermuten, dass es prinzipiell möglich sein sollte, sich Modellsysteme und Messbedingungen zu schaffen, bei denen eine Bestimmung möglich wird. Die Aufgabe dieser Arbeit bestand darin, ein Modellsystem zu finden, es mathematisch zu beschreiben und eine Messtechnik auszuwählen und zu optimieren, um letztendlich die Möglichkeit zu schaffen, Schichtfehler direkt bestimmen zu können. In diesem Beitrag wird ein einfaches Mo-

dell eingeführt, basierend auf geometrischen Berücksichtigungen der Korrosion eines dünnen korrosiven Films, welcher auf einem inerten Substrat abgeschieden und von einem Schutzfilm bedeckt wird. Vorgeschlagen wird die Anwendung von dünnen korrosiven Filmen anstatt von Vollmaterial als Basis zur gleichzeitigen Bestimmung der Anzahl und Durchschnittsgröße der Defekte durch eine einzige Messung, und um zwischen den verschiedenen Schichtdefekten unterscheiden zu können. Für die ersten Experimente in diesem Gebiet werden Modellsysteme gewählt, wobei dünne Eisenfilme auf einem inerten Substrat abgeschieden und mit einem Schutzfilm aus Kohlenstoff oder Wolfram bedeckt werden. Unter zahlreichen verfügbaren Techniken sind zwei verschiedene Abscheidungstechniken gewählt worden wegen interessanter Merkmale für zukünftige Anwendungen. Eine der verwendeten Abscheidungstechniken ist die koaxiale Lichtbogenabscheidung, eine kürzlich entwickelte Technik, welche beispielsweise in der Herstellung von ultrareinen Beschichtungen unter Ultrahochvakuumbedingungen angewendet werden kann. Die anderen angewendeten Beschichtungsmethoden, die häufig für den üblicheren Gebrauch wie die Beschichtung von Werkzeugen oder Komponenten eingesetzt werden, sind das biasgeschützte Sputtern- und der kommerzielle Aufdampfprozess im Hochvakuum.

Für die weiteren Experimente werden die durch die oben genannten drei verschiedenen Beschichtungstechniken hergestellten Eisenmonoschichten und die anschließend auf dem Eisen wieder abgeschiedenen amorphen Kohlenstoff- bzw. Wolfram-Doppelschichten elektrochemisch untersucht. Dabei wird der Korrosionsverlauf des Eisens registriert, wodurch die Korrosionsschemata der gemessenen Proben nach variierten Herstellungsbedingungen deutlich werden.

Das Hauptziel dieser Arbeit ist zu zeigen, dass der Korrosionsverlauf eines mit einer korrosionsinerten Schutzschicht versehenen korrodierenden Substrats sich mit einfachen Modellen beschreiben lässt, welche auf Geometrieeffekten der Auflösungserscheinungen beruhen. Weiter soll gezeigt werden, dass man durch die Anwendung des Modells mit Korrosionsmessungen, in denen man die sich verändernde Oberfläche des korrodierenden Substrats misst, Schichtfehlerarten, Schichtfehleranzahl und Schichtfehlergröße inklusive der Auflösungsge-

schwindigkeit bestimmen kann. Zur vollständigen Charakterisierung und weiteren Einschätzung der Korrosionsergebnisse werden neben der Rasterelektronenmikroskopie spektroskopische Methoden eingesetzt. Diese sind die Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (RBS) und die Ramanspektroskopie.

Teil I

Grundlagen

Kapitel 2

Beschichtungstechniken

Dünne Schichten können nach zahlreichen verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Als konventionelle Methoden sind die elektrochemische und chemische Abscheidung, nichtthermische und thermische Spritzverfahren, so wie Auftragsschweißen, Plattieren, Schmelztauchen und Rascherstarrung aus der Schmelze zu nennen [1].

Dazu gewinnen PVD (Physical Vapour Deposition), CVD (Chemical Vapour Deposition) und IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) als modernere Methoden zunehmend erheblich an Bedeutung. Diese drei Techniken stellen eine grobe Unterteilung von Vakuumverfahren dar und umfassen viele weitere Beschichtungstechniken. Beim CVD-Verfahren finden chemische Reaktionen in der Gasphase thermisch oder plasmaunterstützt bei reduziertem Druck statt, wobei das Reaktionsprodukt als Schicht abscheidet [5]. Die Domäne dieses Verfahrens ist heute die Hartstoffbeschichtung zum Verschleißschutz [7] - [12].

Beim IBAD unterstützt ein energiereicher Ionenstrahl während des Beschichtungsprozesses das Schichtwachstum.

Beim PVD-Verfahren werden Materialien physikalisch in die Gasphase oder den Plasmazustand überführt und scheiden sich als Schicht wieder auf dem Substrat ab. Gegenüber CVD-Verfahren besitzen PVD-Verfahren einige Vorteile. Sie gewährleisten eine besser kontrollierbare Prozessführung durch elektronische Steuerung und Regelung, geringe Verunreinigung der Schichten und eine gerin-

ge Umweltbelastung durch geringen Materialverbrauch [6]. Die in dieser Arbeit angewendeten PVD- Verfahren werden in folgenden näher beschrieben.

2.1 PVD (Physical Vapour Deposition)

Diese PVD-Prozesse umfassen die Verfahren: Aufdampfen, Sputtern und Ionenplattieren sowie reaktive Varianten dieser Prozesse [1]. Abb. 2.1 zeigt schematisch die Energie, mit der die die Schicht aufbauenden Teilchen auf das Substrat treffen, sowie die Druckbereiche dieser drei PVD-Verfahren.

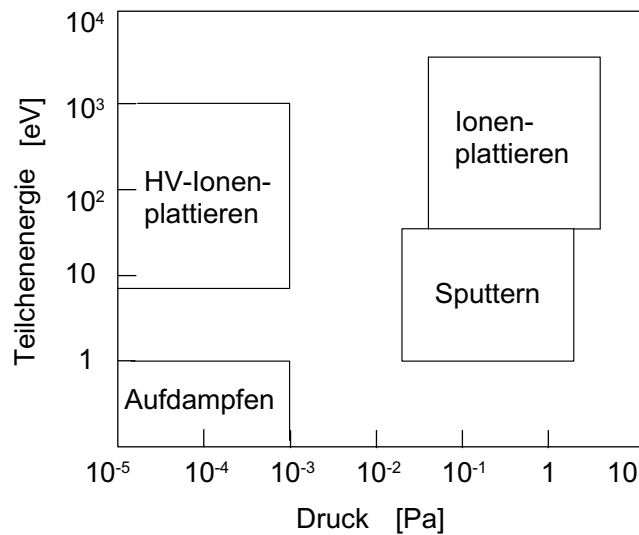


Abbildung 2.1: Ein Diagramm der Druckbereiche der PVD-Verfahren gegen die Energie, mit der die schichtaufbauenden Teilchen auf das Substrat treffen nach [1].

2.1.1 Aufdampfen

Das Schichtmaterial wird in einer heizbaren Quelle, z.B. einer Widerstandsheizung oder durch Elektronen- bzw. Laserstrahlen im Vakuum verdampft. Dabei breiten sich die Dampfteilchen nahezu geradlinig aus und schlagen sich auf dem

Substrat und den benachbarten Wänden als Schicht nieder. Abb. 2.2 zeigt die verwendete Anlage schematisch.

Der installierte Schwingquarz dient zur Schichtdickenmessung. Durch die dreh-

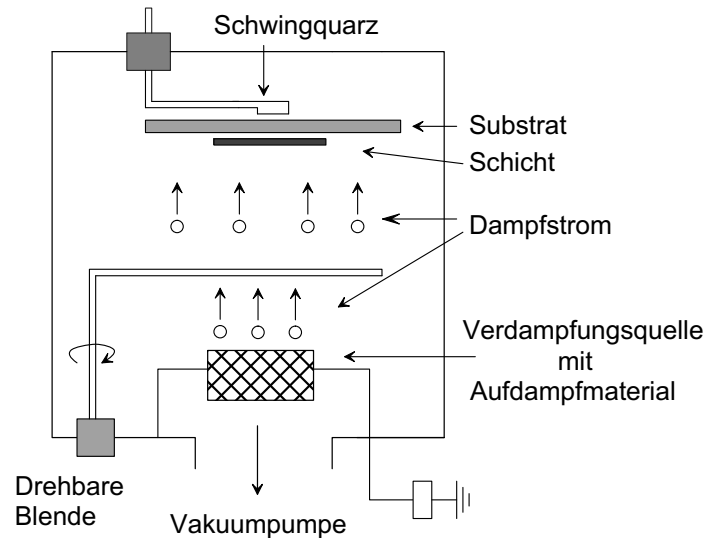


Abbildung 2.2: Schema des Aufdampfens im Vakuum, wobei eine Widerstandsheizung als Aufdampfquelle und ein Schwingquarz zur Bestimmung der Schichtdicken dient.

bare Blende können Prozessanfang und -ende kontrolliert werden.

Mit dieser Technik lassen sich Metalle, Legierungen und auch Verbindungen wie TiC, TiN und TaC herstellen [11].

2.1.2 Sputtern (Kathodenzerstäubung)

Bei der Kathodenzerstäubung liegt das Beschichtungsmaterial als flaches Target vor, das als Kathode geschaltet ist. Das Substrat befindet sich als Anode gegenüber. In einer Edelgasatmosphäre, meist Argon, wird eine Glimmentladung zwischen der Kathode und Anode mit einer Gleichspannung von 500 bis 5000 V gezündet. Dadurch werden Argonatome ionisiert und auf das elektrisch negativ polarisierte Target beschleunigt, wobei die Atome des Targetmaterials herausgeschlagen und schließlich auf dem Substrat abgeschieden werden [4, 5]. Mit dieser

sogenannten DC-Sputtertechnik (Sputtern mit einer Gleichspannung) können nur leitende Materialien zerstäubt werden, für nichtleitenden Targets wird eine hochfrequente Anregungsstrahlung verwendet (HF-Sputtern).

Aufgrund der unterschiedlichen Beweglichkeit der Elektronen und Argonionen

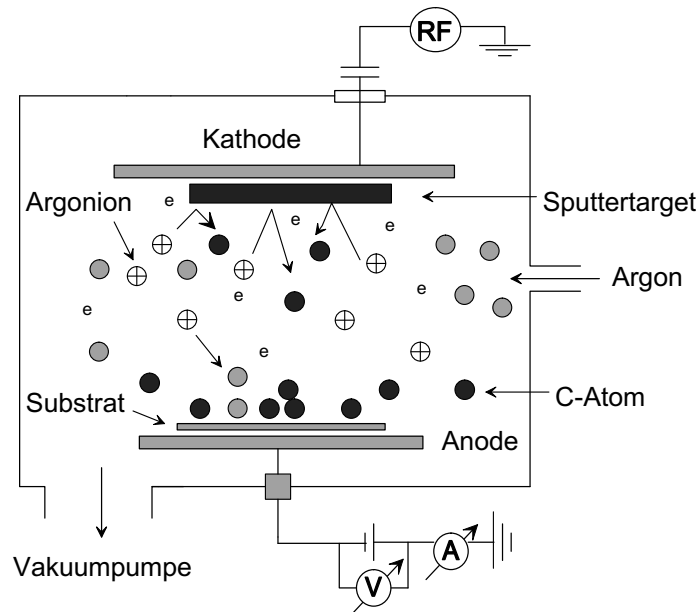


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung einer biasgestützten Sputteranlage und von Prozessen in einer planaren Sputter-Diode.

entsteht eine negative Vorspannung an der Kathode (Selfbias-Spannung), die ebenfalls zu einem Ionenbeschuss und zu einer Zerstäubung des Beschichtungsmaterials führt. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Sputter-Anlage wird der Beschichtungsprozess mit einem durch Radiowellen induzierten Plasma durchgeführt, s. Abb.2.3. Für ein günstigeres Schichtwachstum wird der Substrathalter gegen Masse isoliert und gegenüber dem Plasma auf negativem Potential gehalten. Dies bezeichnet man als Bias-Sputtern. Dadurch erreicht man ein ständiges Ionenbombardement auf die wachsende Schicht, welches Verunreinigungen entfernt und das Schichtwachstum zudem günstig beeinflusst.

Der entscheidende Faktor beim Sputterprozess ist die Sputterausbeute, worunter man die mittlere Zahl der Targetatome, die pro auftreffendem Ion emittiert wer-

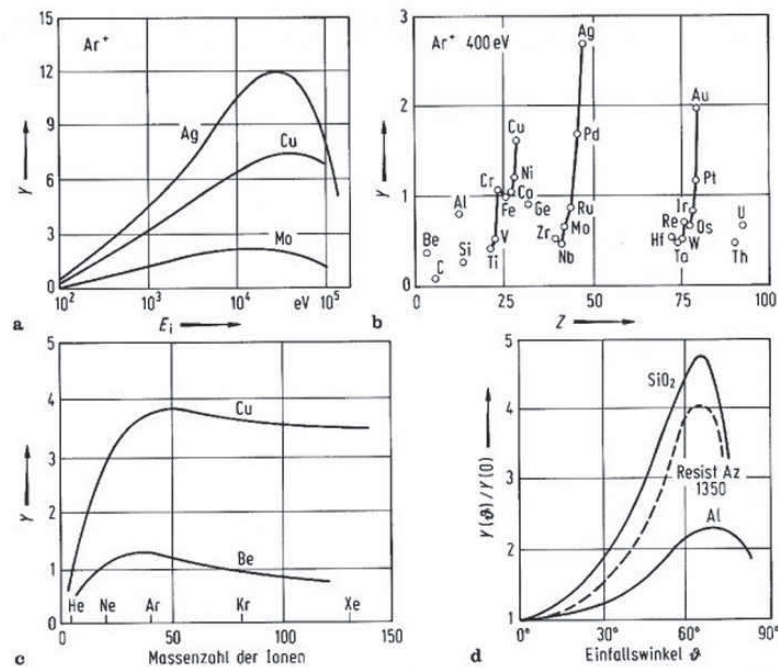


Abbildung 2.4: Sputterausbeuten Y verschiedener Materialien in Abhängigkeit von a) der Energie E_1 von Argonionen bei senkrechter Inzidenz [15] ; b) der Ordnungszahl Z der Targetelemente bei senkrechtem Beschuss mit 400 eV- Ar^+ -Ionen [13] ; c) der molaren Masse M_i der Ionen bei senkrechtem Beschuss mit $E_i \approx 1$ keV [16] ; d) dem Einfallswinkel ϑ der Argonionen von $E_i \approx 1$ keV [14, 15]

den versteht. Die Sputterausbeute (Y) ist abhängig vom Material des Targets, der Art der bombardierenden Ionen sowie deren Masse, Energie und Einfallswinkel. Diese Abhängigkeiten sind in Abb. 2.4 gezeigt.

Abhängigkeit der Ionenenergie in Abb. 2.4 a : Der Sputterprozeß setzt bei einer Schwellenenergie von 10 bis 30 eV ein, die für die jeweilige Target/Ion-Kombination charakteristisch ist [1]. Die Ausbeute Y , in Abb.2.4 für Ag, Cu und Mo gezeigt, steigt zuerst mit zunehmender Ionenenergie E_i , erreicht ein Maximum und fällt danach wieder aufgrund wachsender Eindringtiefe und Implantation der Ionen ab.

Abhängigkeit vom Targetmaterial in Abb.2.4 b : Trägt man die Sputterausbeute Y bei gegebener Art und Energie der Ionen als Funktion der Ordnungszahl der Targetelemente auf, so erhält man einen den verschiedenen Gruppen der Übergangsmetalle entsprechenden periodischen Verlauf. Die Elemente der 1. Nebengruppe Cu, Ag und Au zeigen die Maxima und die niedrigste Ausbeute zeigt Kohlenstoff, mit dem in dieser Arbeit gesputtert wurde.

Abhängigkeit von der Ionenmasse in Abb. 2.4 c : Wird die Art der Ionen bei gegebener Energie E_i von einigen 100 eV variiert, so wird die Sputterausbeute Y dann maximal, wenn die Masse M_i der Ionen annähernd mit der Masse M_t der Targetatome übereinstimmt [1]. In der Abb. 2.4c ist Y von Cu (Masse 63.55)- und Be (Masse 9.012)- Targets gegen die verschiedenen Ionenmassen aufgetragen. Das Maximum von Cu liegt zwischen Ar und Kr, das von Be zwischen Ne und Ar.

Abhängigkeit vom Einfallswinkel der Ionen Abb. 2.4 d : Mit von Null aus zunehmendem Einfallswinkel θ steigt die Ausbeute Y zunächst an, denn dann ist die Richtungsänderung des Impulses, der für die Ejektion eines Atoms erforderlich ist, geringer als bei senkrechtem Einfall. Die Ausbeute nimmt mit kleinem θ zu und bei großem θ wegen der dominierenden Ionenreflexion wieder ab.

2.1.3 Koaxiale Vakuum Lichtbogen Abscheidung (CVAD)

Die koaxiale Vakuum-Lichtbogen-Verdampfungstechnik (Coaxial Vacuum Arc Deposition, CVAD) ist eine weiter entwickelte Vakuum Lichtbogen Beschichtungsmethode vom National Institute of Advanced Science and Technology (AIST Kansai) Osaka in Japan (Abb.2.5). Die Vakuum-Lichtbogen-Verdampfungstechnik gehört zu den Ionenplattieren. Sie wird durch einen thermischen Bogen bewerkstelligt und ist eine bekannte Herstellungsmethode für dünne Metallfilme. Diese Methode wird unter Ultrahochvakuum-Bedingungen ($< 10^{-6}$ Pa) durchgeführt und vermeidet Verunreinigungen von Gasentladungen, wie sie bei der herkömmlichen Ionenquelle durch Plasmaentladung meist existiert [17].

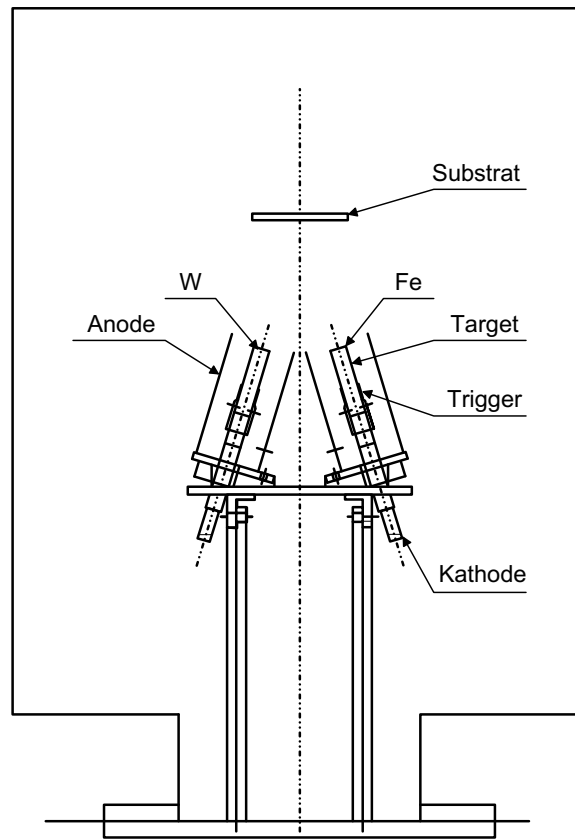


Abbildung 2.5: Hochvakuum-Beschichtungskammer mit zwei koaxial aufgebauten Lichtbogen-Plasma-Quellen (nach [21]). Bei den Kathoden handelt es sich zum einen um Wolfram oder Kohlenstoff und zum anderen um Eisen.

Trotzdem ist diese Technik in einem Punkt sehr von Nachteil. Es bilden sich sogenannte Droplets, das sind Makropartikel, deren Größe bei $0.1 - 10 \mu\text{m}$ liegt. Dies verschlechtert die Filmqualität [18, 19]. Bei CVAD kann diese Dropletbildung effektiv unterdrückt werden. Abb.2.5 zeigt die Apparatur von AIST Kansai schematisch. Sie besteht aus einer zylindrischen Anode und einer Target-Kathode aus dem Beschichtungsmaterial, die koaxial platziert sind. Bei dieser Anlage sind zwei solcher Einheiten installiert, wodurch zwei Materialien gleichzeitig oder nacheinander ohne Unterbrechung verdampft werden können. Hierbei ist der Substrathalter beweglich und kann zu der verwendeten Beschichtungsquelle hin gerichtet werden. Das Kathodenmaterial wird durch eine Lichtbogenentladung zwi-

schen Anode und Kathode verdampft und ionisiert, d.h. in den Plasmazustand überführt. Die Lichtbogenentladung wird durch einen Oberflächenblitz über dem Isolator zwischen der Kathode und dem Trigger gezündet, dabei werden 3 kV an der Triggerelektrode angelegt.

Der Beschichtungsprozess ist in Abb.2.6 schematisch dargestellt. Durch den

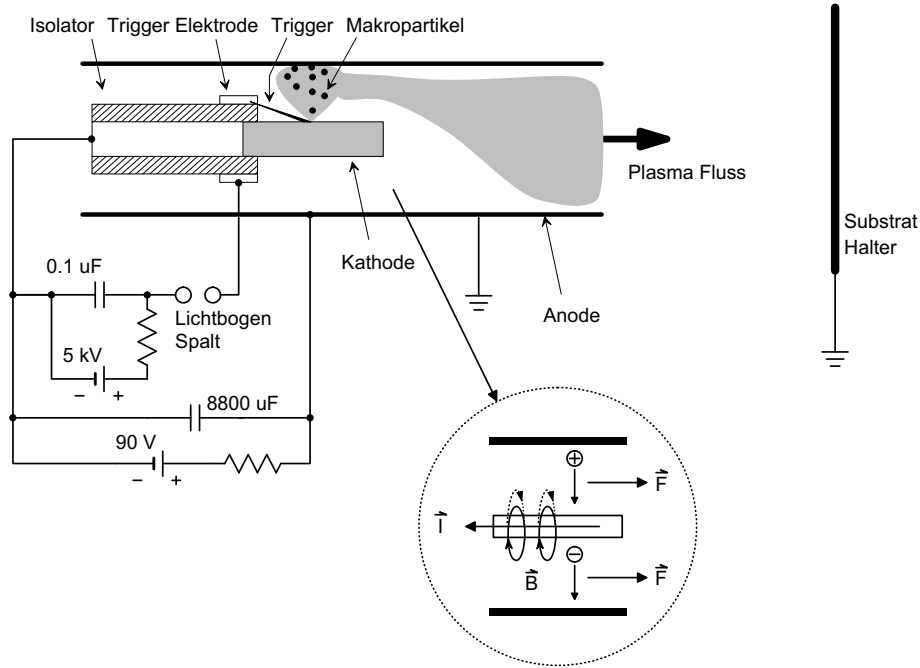


Abbildung 2.6: Schematisches Schaubild der am AIST Kansai entwickelten makropartikelfreien Lichtbogenplasmaquelle für Drucke $\leq 10^{-6}$ Pa. Es bedeuten: \vec{I} , der Lichtbogenstrom; \vec{B} , das vom Lichtbogenstrom induzierte magnetische Feld; \vec{F} , die auf Elektronen und Ionen wirkende Lorentzkraft (nach [20]).

Lichtbogenstrom durch die Kathode wird ein starkes kreisförmiges magnetisches Feld induziert. Die entstandenen Ionen und Elektronen bewegen sich radial im Lichtbogen und werden durch die Lorentzkraft zum Substrat hin beschleunigt. Hierbei werden die ebenso entstehenden Makropartikeln wegen ihrer höheren Masse nicht zum Substrat hin beschleunigt, sondern prallen direkt auf die Anodenwand [21, 20]. Die Filmdicke ist durch die Anzahl der durchgeführten Entladungen kontrollierbar. Die Ionisationsgrad liegt bei 30-90 %, je nach Beschichtungs-

bedingungen. Daher ist diese Methode als Ionenstrahlquelle gut geeignet. Auch zur Herstellung verschleissfester Filme oder Korrosionsschutzfilme lässt sie sich einsetzen. Der hohe Ionisierungsgrad beim Einsatz von Stickstoffgas ermöglicht es, Nitridfilme wie TiN oder CrN herzustellen [21].

Kapitel 3

Materialien

Die bei dieser Arbeit hergestellten, charakterisierten und schließlich elektrochemisch gemessenen dünnen Schichten bestehen aus drei Materialien, nämlich Kohlenstoff, Eisen und Wolfram. Auf Grund ihrer großen Bedeutung als Werkstoffe wird an dieser Stelle über die Eigenschaften der Materialien berichtet.

3.1 Kohlenstoff

Kohlenstoff ist einzigartig auf Grund seiner vielseitigen Modifikationen und Strukturen. Als Modifikationen sind das härteste Material Diamant, das weiche Material Graphit, acetylenartige kettenförmige Carbynes, fußballförmige Fullerene, röhrenförmige Kohlenstoff-Nanoröhren und amorpher Kohlenstoff bekannt. Die zahlreichen Variationen werden ermöglicht durch drei unterschiedliche Hybridisierungen des Kohlenstoffs. Diese sind die tetraedrische diamantartige sp^3 -, die trigonale graphitartige sp^2 - und die lineare acetylenartige sp^1 -Hybridisierung [23, 22]. In Abb. 3.1 sind die Modifikationen schematisch dargestellt. Dabei ist die Struktur der sp^1 -Hybridisierung ehe noch teilweise hypothetisch angesehene Struktur und zeigt eine kettenartige Struktur mit einer σ - und zwei π -Bindungen auf der Graphit-Ebenenbasis [24].

Für die Dünnschicht-Technologie ist amorpher Kohlenstoff von besonders großer Bedeutung. Er ist das in dieser Arbeit am meisten untersuchte Material.

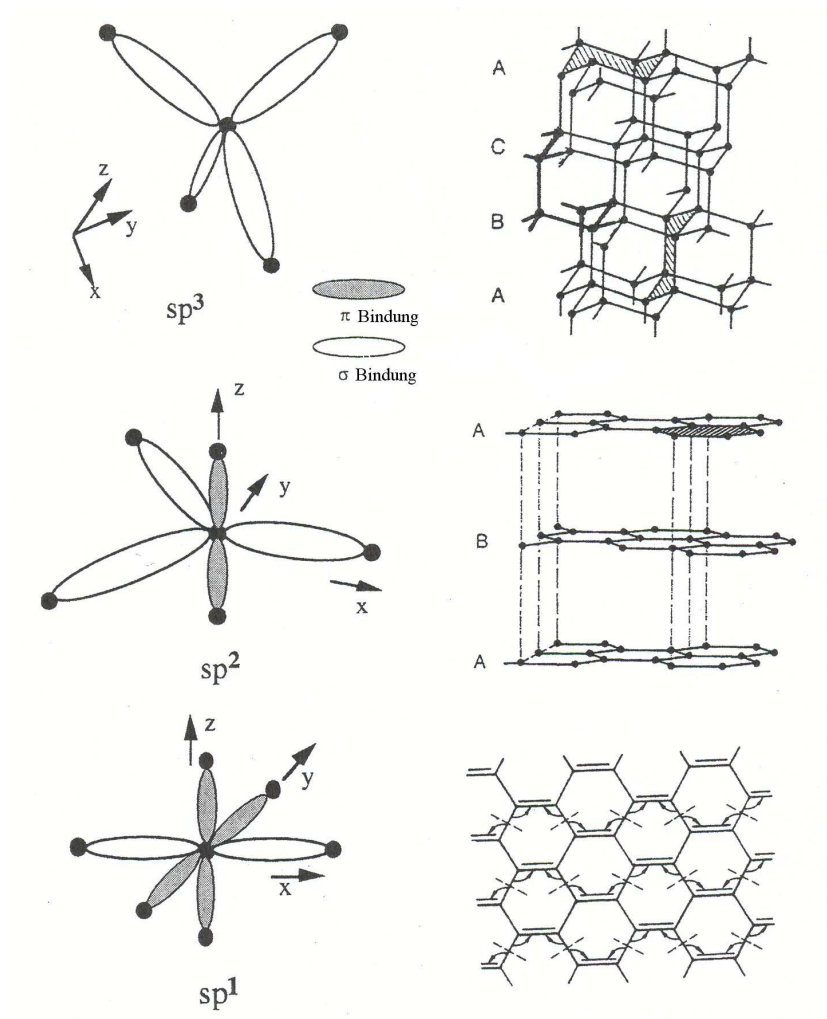


Abbildung 3.1: Eine schematische Darstellung von sp^1 , sp^2 und sp^3 hybridisierten Bindungen und die Struktur nach [22]

3.1.1 Amorpher Kohlenstoff (a-C)

Amorpher Kohlenstoff ist eine allgemeine Bezeichnung für ungeordnete Kohlenstofffilme [23]. Die physikalischen Eigenschaften des amorphen Kohlenstoffes können auf Grund der Eigenschaften von Kristallinem Kohlenstoffen verstanden werden. So zeigt amorpher Kohlenstoff zwar eine Nahordnung, die vergleichbar

mit den kristallinen Material ist, aber aufgrund der veränderten Bindungswinkel fehlt jedoch die Fernordnung. Gewöhnlich werden amorphe Kohlenstoffe in zwei Gruppen eingeteilt; H-haltiger (a-C:H) und nicht-H-haltiger Kohlenstoff. H-haltiger amorpher Kohlenstoff wird meist durch CVD (Chemical Vapour Deposition) unter Zufuhr von kohlenwasserstoffhaltigen Gasen wie Methan (CH_4) oder Acetylen (C_2H_2) hergestellt, nicht-H-haltiger amorpher Kohlenstoff durch PVD (Physical Vapour Deposition) [23, 22]. Beide Arten enthalten unterschiedlichen Anteile von sp^3 - und sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffbindungen. Die Anwesenheit von Wasserstoff im Plasma hat den großen Vorteil, dass Wasserstoff sich bevorzugt mit sp^3 -Hybridisierung an Kohlenstoff bindet und sich damit der sp^3 -Anteil im gesamten Film erhöht. Auf diese Weise lassen sich harte diamantartige amorphe Kohlenstoffschicht erhalten. Die genauere Unterteilung von amorphem Kohlenstoff wird in Tab. 3.1 gezeigt. Der häufig verwendete Ausdruck diamondlike

Tabelle 3.1: Typische physikalische Eigenschaften unterschiedlicher Arten von amorphen Kohlenstoffen nach [23]

Kategorie (a-C)	Härte (GPa)	sp^3 (%)	Dichte (g/cm^3)	H (at.%)
Polymerartig (PAC)	weich	60-80	0,6-1,2	40-60
Graphitartig (GAC)	weich	0-30	1,2-2,0	0 -40
Diamantartig (DAC)	20-40	40-60	1,5-3,0	20-40
Tetraedrisch (TAC)	40-65	65-90	2,5-3,5	0 -30
Nanopartikelartig (NAC)	20-40	30-80	2,0-3,2	0-30

Carbon (DLC) ist die allgemeine Bezeichnung für polykristalline oder nanokristalline Kohlenstofffilme [23]. Amorpher Kohlenstoff, vorallem DAC und TAC, ist metastabiler Natur. Diese Metastabilität kommt dadurch zustande, dass die durch thermische, kinetische oder chemische Aktivität energetisch angeregten Targetatome schnell ihre Energie verlieren. Dieser Energieverlustprozess verläuft meist in Form von Löschen. Die Schicht durchläuft mehrere instabile und metastabi-

le Phasen, bis sie sich in ihrer endgültigen Struktur stabilisiert [22]. Amorpher Kohlenstoff, insbesondere DAC, TAC und NAC weisen eine relativ hohe Härte auf. Der gemischte sp^3 - und sp^2 -Charakter verleiht dem Film schmierende Eigenschaften durch die Schichtnatur der planaren sp^2 -Bindung. Die gemischte Bindung verhindert, dass Schicht zu spröde wird, sowie das Fortschreiten entstehender Risse [23]. Außerdem weist amorpher Kohlenstoff eine hohe thermische Leitfähigkeit, hohe chemische Reaktionsträgheit, sowie einen niedrigen Verschleiß und Reibungswiderstand auf [25, 26]. Aus diesen hervorragenden Eigenschaften resultieren für amorphen Kohlenstoff zahlreiche industrielle Anwendungen. Davon sind z.B. Funktionsschichten auf CDs und Videoköpfen, medizinische Implantate, Schneidwerkzeuge, Autokolben, optische Linsen und dekorative Schichten auf Uhren und Schmuck zu erwähnen.

3.2 Eisen

Eisen ist nach Aluminium das zweithäufigste Metall und in der Erdkruste mit 6,2 % nach Sauerstoff, Silicium und Aluminium das vierthäufigste Element [27, 28]. Es tritt weit verbreitet, meist gebunden in Form von Oxiden, Sulfiden und Carbonaten auf. Dazu zählen Hämatit oder Bluteisenstein (Fe_2O_3), Magnetit (Fe_3O_4), Limonit oder Brauneisenerz ($\sim 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), Siderit (FeCO_3) und Eisenpyrit (FeS_2), um die häufigsten Beispiele zu nennen. Chemisch reines Eisen ist ein silberweißes, verhältnismäßig weiches, dehnbares, recht reaktionsfreudiges Metall mit der Dichte $7,873 \text{ g/cm}^3$ und einem Schmelzpunkt von 1535°C und einem Siedepunkt von 3070°C . Es kommt in drei enantiotropen Modifikationen als α -(kubisch-raumzentriert, ferromagnetisch), γ -(kubisch-dichtest, paramagnetisch) und δ -Eisen (kubisch-raumzentriert, paramagnetisch) vor, deren Umwandlungspunkte bei 906°C und 1401°C liegen [27]. Durch Passivierung mit einem schützenden Oxidfilm wird kompaktes Eisen an trockener Luft, in sauerstoff- und kohlendioxidfreiem Wasser sowie auch in Laugen, konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure in reinem Zustand nicht angegriffen. Dagegen wird es an feuchter, kohlendioxidhaltiger Luft oder in kohlendioxid- sauerstoffhaltigem Wasser unter

Bildung von Eisen(III)-oxid-hydrat angegriffen [27]. Dieser Vorgang wird als Rosten bezeichnet.

Der Einsatz des reinen Metalls ist begrenzt, stattdessen findet Eisen in Form sehr vieler verschiedener Stahlsorten umfangreiche Verwendung. Die Roheisenerzeugung erfolgt meist durch Reduktion oxidierte Eisenerze mit Koks in hohen Gebläse-Schachtöfen (Hochofenverfahren). Das dabei gewonnene Roheisen ist wegen seines verhältnismäßig hohen Kohlenstoffgehaltes (bis 4 %) spröde. Um es in schmiedbares Eisen (Stahl) zu überführen, wird es bis zu einem Gehalt von $< 1.7\%$ C entkohlt. Dazu werden meist Windfrischverfahren oder Herdfrischverfahren angewendet, die im Grunde auf dem gleichen Prinzip basieren. Dabei wird das Roheisen geschmolzen und durch Einblasen von Luft oder Sauerstoff werden Verunreinigungen verschlackt und Kohlenstoff verbrannt.

Chemisch reines Eisen dient als Katalysatormaterial und seine Verbindungen haben als Arzneimittel (Eisenpräparate), chemische Reagenzien oder Pigmente Bedeutung. Viele verschiedene legierte und unlegierte Stähle sind in der technischen Anwendung für Werkzeuge, Maschinenbau, Bauwesen, Fahrzeug-, Schiffbau und Triebwerke u.s.w. von großer Bedeutung.

3.3 Wolfram

In der Lithosphäre findet man Wolfram nur gebunden, insbesondere als Oxid. Die wichtigsten Erze des Wolframs sind Scheelit (CaWO_4) und Wolframit $(\text{Fe,Mn})\text{WO}_4$, Scheelbleierz (PbWO_4) und Wolframocker $(\text{WO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [27]. Wolfram ist ein weißglänzendes, hartes, in reinem Zustand dehnbares Metall mit großer mechanischer Festigkeit (Dichte 19.26 g/cm^3) und besitzt mit 4825°C abgesehen von Kohlenstoff den höchsten Schmelzpunkt aller Elemente. Es existiert in zwei Modifikationen. α -Wolfram ist kubisch-raumzentriert und die metastabile β -Form besitzt ein kubisches Gitter. Wolfram ist an der Luft infolge Passivierung sehr beständig und wird von nichtoxidierenden Säuren nicht angegriffen. Das reine Metall wird durch Reduktion des Trioxids (WO_3) mit Wasserstoff bei hohen Temperaturen als stahlgraues Pulver gewonnen. Hauptsächlich wird Wolfram bei der

Herstellung legierten Stähle eingesetzt. Reines Wolfram findet auch wegen des hohen Schmelzpunkts, der hohen Festigkeit und Dichte sowie seiner geringen thermischen Ausdehnung große Anwendung als Lampen- und Röhren-Glühdrahte, Anodenmaterial in Röntgenröhren, Heizleiter in Hochtemperaturöfen, Raketendüsen oder Hitzeschilde bei Raumkapseln und als Träger für Siliziumeinkristallplatten von Transistoren und Dioden [27, 29].

Kapitel 4

Schichtwachstum

Treffen Atome aus der Dampfphase auf einen Festkörper, werden sie entweder reflektiert oder sie geben genügend Energie an das Festkörnergitter ab und werden zunächst als Ad- Atome lose gebunden. Diese Ad-Atome diffundieren dann über die Oberfläche, bis sie entweder desorbieren oder als stabiler Keim bzw. durch Anlagerung an vorhandene Keime schließlich kristallisieren [1]. Es wurden verschiedene Schichtwachstumstypen gefunden und Modelle für Mikrostrukturen bei PVD-Prozessen entwickelt. Diese sind nach ihren Entdeckern benannt.

4.1 Keimbildung und Wachstumsmodus dünner durch PVD abgeschiedener Filme

Generell werden drei primäre Wachstumsmodelle auf Grund der Bindungsstärke zwischen den Schichtatomen und Substratatomten verglichen, die beim Aufdampfprozess beobachtet werden, s. Abb.4.1.

Dreidimensionales Inselwachstum

Dieses Wachstum nennt man auch Volmer-Weber-Wachstum und es trifft auf, wenn Ad-Atome sich untereinander stärkere verbinden als mit den Substratatomten. Dies führt zu einem inselförmigen Wachstum [23].

Zweidimensionales Schicht-auf-Schicht-Wachstum

Dieser Wachstumstyp wird auch Frank-van der Merwe Wachstum genannt. In diesem Fall bilden die Schichtatome stärkere Bindungen zu den Substratatomen als zu anderen Schichtatomen und besitzen eine sehr hohe Beweglichkeit. Dies führt zu einer gleichmäßigen Oberflächenbedeckung.

Gemischtes Wachstum

Dieser dritte Typ oder auch Stranski-Krastanov Wachstum genannt, ist eine Kombination der zwei oben genannten Wachstumstypen.

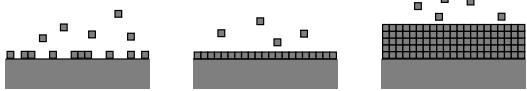
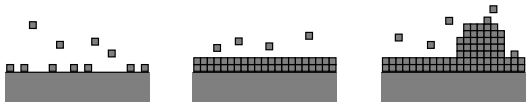
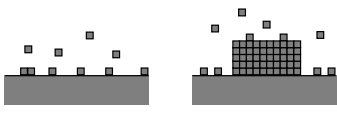
Name	Zeit \longrightarrow
Frank-van der Merwe	
Stranski-Krastanov	
Volmer-Weber	

Abbildung 4.1: Schematische Veranschaulichung der drei topologischen Schichtwachstumsmodi, nach [3].

4.2 Das Wachstum der Mikrostruktur (Strukturzonen-Modelle)

Für das Wachstum der Schicht und die Ausbildung ihrer Struktur sind drei Faktoren maßgebend. Dies sind die Rauheit des Substrates, die Aktivierungsener-

gie für die Oberflächen- und Volumendiffusion der Schichtatome und die Adatom/Substrat-Bindungsenergie. Der zweite Faktor ist für viele reine Metalle eine Größe, die proportional zu ihrer absoluten Schmelztemperatur T_m ist. Hier werden drei Strukturzonen-Modelle dargestellt, die das Strukturwachstum als eine Funktion von T_s (Absolute Substrattemperatur)/ T_m (Absolute Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials) unter unterschiedlichen Beschichtungsbedingungen beschreiben.

4.2.1 Modell nach Movchan und Demchishin

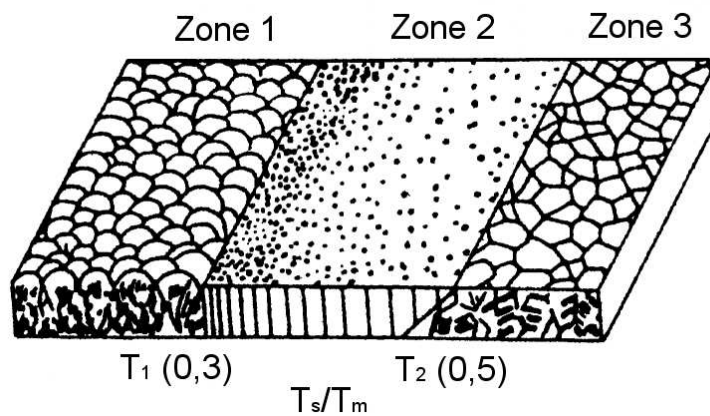


Abbildung 4.2: Strukturzonen-Modell von Movchan und Demchishin für einen durch Aufdampfen erzeugten Metallfilm nach [30].

Die Mikrostrukturen von Metall- und Oxidfilmen, hergestellt durch Elektronenstrahlverdampfen, wurden zum ersten Mal von Movchan und Demchishin untersucht [30]. Sie können durch das Dreizonen-Modell als Funktion von T_s/T_m beschrieben werden (Abb. 4.2).

Die Zone 1 Diese Zone umfasst die sich bei niedrigem T_s/T_m bildende Struktur [1]. T_s/T_m liegt bei Metallen unter 0,3 und bei Oxiden unterhalb 0,26. Hier bilden sich eine geringe Anzahl von Keimen und es entstehen nadelförmige Kristallite. Diese werden mit zunehmender Höhe durch Einfangen von Schichtatomen breiter

und entwickeln sich zu auf der Spitze stehenden gewölbten Kegeln. Die Schicht ist porös, die Kristallite haben bei einem Abstand von einigen 10 nm eine hohe Dislokationsdichte und hohe innere Spannung.

Die Zone 2 In dieser Zone bestimmt die Oberflächendiffusion der Schichtatome das Wachstum. T_s/T_m liegt bei Metallen zwischen 0,3 und 0,45 und bei Oxiden zwischen 0,26 und 0,45. In dieser Zone bildet sich eine kolumnare Struktur. Dabei wächst der Säulendurchmesser mit der T_s und die Porosität nimmt ab.

Die Zone 3 In diesem Bereich bestimmt die Volumendiffusion das Wachstum. Es entsteht ein rekristallisiertes, dichtes Gefüge. T_s/T_m ist sowohl für Metalle als auch für Oxide größer als 0,45. Dieser Temperaturbereich ist für das epitaktische Wachstum von Halbleitern durch Aufdampfen, Sputtern und CVD von Bedeutung [5, 31]

4.2.2 Modell nach Thornton

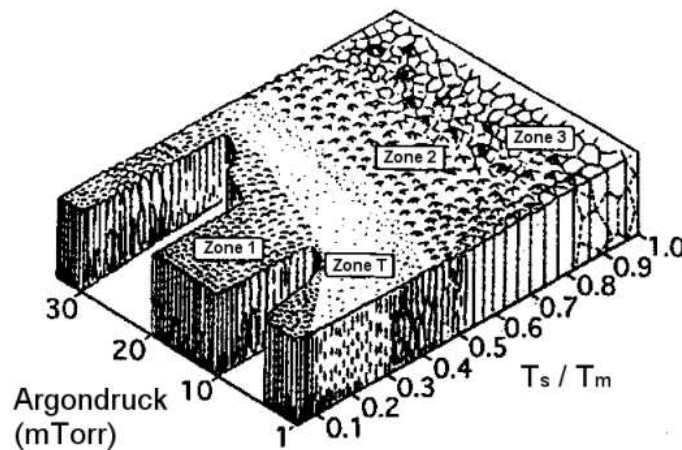


Abbildung 4.3: Strukturzonen-Modell von Thornton für mit Magnetron-Sputterverfahren beschichtete Metallfilme nach [34].

Später wurde das Modell von Movchan und Demchishin von Thornton erweitert [32, 33], s. Abb.4.3. Er fügte zum einen aus Magnetron Sputter-Experimenten als

weitere Variable den Argondruck hinzu und beschrieb den Einfluss einer Gasatmosphäre auf die Struktur. Zum anderen wurde eine Übergangszone T zwischen Zone1 und Zone2 eingefügt.

Die Zone T In dieser Zone entsteht eine faserförmige und gegenüber Zone 1 dichtere Struktur mit glatterer Oberfläche. Nach Thorntons Modell steigen die Temperaturen der Zonenübergänge T_1 und T_2 mit wachsendem Argondruck. Das liegt im Wesentlichen daran, dass auf das Substrat einfallende Argonionen durch Kollision mit Ad-Atomen deren Beweglichkeit reduziert, wodurch sich die Temperaturen der Zonenübergänge mit wachsendem Druck zu höheren Werten verschieben.

4.2.3 Modell nach Grovenor, Hentzell und Smith

Die Struktur und der Wachstumsmodus der durch thermisches Aufdampfen hergestellten Metall-Filme wurden von Grovenor, Hentzell und Smith untersucht [35]. Sie haben die Strukturzonen-Diagramme von Movchan und Demchishin erweitert [23], wobei sie zwischen Zone 1 und Zone 2 eine Zone T einfügten. In ihrem Modell bildet sich bei der Temperatur $T_s/T_m < 0,15$ die Zone 1. Sie zeigt eine homogene, gleichgerichtete Kornstruktur mit Korndurchmessern von 5 - 20 nm. Die Zone T bildet sich bei der Temperatur $0,15 < T_s/T_m < 0,3$ und stellt einen Übergang von der gleichgerichteten Kornstruktur Zone 1 zur kolumnaren Struktur Zone 2 dar.

Kapitel 5

Theorie der Korrosion

Als Korrosion bezeichnet man die von der Oberfläche ausgehende Beschädigung eines Werkstoffes durch das ihn umgebende Medium [36]. Diese allgemeine Definition lässt sich von Metallen auf Werkstoffe wie Keramik, Kunststoffe oder Beton übertragen. Werden keine besonderen Angaben über den Werkstoff gemacht, so handelt es sich aber gewöhnlich um ein Metall. Die Korrosion der Metalle wird als von der Oberfläche ausgehende Beschädigung metallischer Bauteile durch chemische Reaktionen des Metalls mit Bestandteilen der Umgebung definiert [43]. Aus der Definition ist die Korrosion ein chemischer Vorgang, der durch den Übergang der Metallatome aus dem metallischen Zustand in den nichtmetallischen Zustand einer chemischen Verbindung hervorgerufen wird.

Vom Standpunkt der physikalischen Chemie gehört die Korrosion zur allgemeinen Klasse der Phasengrenzreaktionen in einem heterogenen System zwischen Metallen und Korrosionsmedium. Vom Standpunkt der Chemie ist sie ein Oxidationsvorgang des Metalls durch das in der Umgebung enthaltene Oxidationsmittel.

5.1 Thermodynamische Betrachtung der Korrosion

Aus thermodynamischer Sicht kann der Korrosionsvorgang als das Bestreben des Metalls betrachtet werden, mit der Umgebung in einen thermodynamisch stabileren Zustand überzugehen. Die entscheidende thermodynamische Größe ist die Gibbs'sche freie Enthalpie G , deren Änderung die Zustandsänderung eines isobaren System beschreibt. Eine Reaktion verläuft spontan in einem System, wenn $\Delta G < 0$ ist. Ist $\Delta G = 0$ befindet sich das System im dynamischen Gleichgewicht. Für den Ablauf einer Korrosionsreaktion als elektrochemische Auflösung von Metallen in wässriger Lösung kann ΔG wie folgt beschrieben werden:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E \quad (5.1)$$

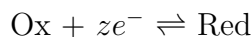
Dabei ist z die Menge der Ladungsträger z.B. der umgesetzten Elektronen bzw. aufgelösten Metallionen. F ist die Faradaykonstante in As/mol. E ist die sogenannte Elektromotorische Kraft und kann prinzipiell nicht direkt gemessen werden sondern immer nur als Differenz zweier elektrochemischen Potentiale. Aus dem Grund kann Gl. 10.13 in Gl.5.2 umformuliert werden.

$$\Delta E = \Delta G / zF \quad (5.2)$$

Unter Standardbedingungen (reine Metalle, reine Gase unter einem Druck von $p = 1013$ mbar, Lösungen mit einer Aktivität von 1 und einer Temperatur von 25°C) im Bezug auf die Standardwasserstoffelektrode erhält man das Standard-elektrodenpotential E° .

$$E^\circ = \Delta G^\circ / zF \quad (5.3)$$

Eine Elektrodenreaktion im Gleichgewicht kann vereinfacht folgendermaßen geschrieben werden, wobei Ox und Red für die oxidierte und reduzierte Form eines Redoxpaares stehen:



Die Änderung der freien Enthalpie ergibt sich zu (mit A=Aktivität):

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left[\frac{A(Red)}{A(Ox)} \right] \quad (5.4)$$

Die obige Gleichung kann wie folgt umformuliert werden:

$$-\frac{\Delta G}{zF} = -\frac{\Delta G^\circ}{zF} - \frac{(RT)}{zF} \ln \left[\frac{A(Red)}{A(Ox)} \right] \quad (5.5)$$

Mit Gl. 5.3 erhält man durch Logarithmieren die empirisch ermittelte Nernstsche Gleichung, wobei gilt: $2,303(RT)/F = 0,059$ V bei 25 °C (5.6).

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{z} \log \left[\frac{A(Ox)}{A(Red)} \right] \quad (5.6)$$

Diese Nernstschen Gleichung zeigt, dass das Elektrodenpotential E einer einfachen Redoxreaktion mit der Aktivität A der reduzierten (Red) und oxidierten Spezies (Ox) variiert.

Eine übersichtliche Darstellung der Voraussetzungen für elektrochemische Korrosion in Wasser findet man in den Potential-pH-Diagrammen, die nach ihrem Erfinder Pourbaix-Diagramme genannt werden. Als Ordinate wird darin das Ruhepotential einer Reaktion und als Abzisse der pH-Wert der wässrigen Lösung aufgetragen. Ruhepotential ist das Potential, das sich einstellt, wenn ein Metall mit einem Elektrolyten in Kontakt gebracht wird. Mit Hilfe von thermodynamischen Daten und der Nernstschen Gleichung für das Elektrodenpotential können die Grenzen der Existenzbereiche von Stoffen errechnet und im Diagramm aufgetragen werden [37]. Aus solchen Diagrammen kann man ablesen, welche Spezies unter den gegebenen Bedingungen thermodynamisch stabil sind. Die Pourbaix-Diagramme von Eisen und Wolfram sind im Anhang aufgeführt.

5.2 Kinetische Aspekte der Korrosion

Für Korrosionsreaktionen gilt auch die empirisch gefundene Arrhenius-Gleichung [39].

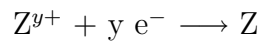
$$k_n = k_0 \cdot e^{-E_A/RT} \quad (5.7)$$

Die Gleichung beschreibt die Temperaturabhängigkeit der chemischen Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei ist k_n die Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion. E_A ist die Aktivierungsenergie, k_0 nennt man den präexponentiellen Faktor. Er beschreibt die maximale Geschwindigkeit mit der die Reaktion ablaufen könnte, wenn E_A gegen Null geht. R ist die Gaskonstante und T die Temperatur in K [38]. Taucht ein Metall in ein wässriges Medium ein, so treten gleichzeitig folgende Teilreaktionen auf:

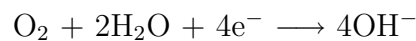
Als anodische Reaktion:



Als kathodische Reaktion:



Bei der anodischen Teilreaktion löst sich das Metall durch Abgabe von Elektronen als Me^{x+} auf. Als überlagerte Gegenreaktion findet die kathodische Reaktion statt. Dabei wird ein im Korrosionsmedium vorhandenes Oxidationsmittel Z^{y+} reduziert. Als häufig auftretende kathodische Reaktionen sind die Wasserstoffentwicklung und die Sauerstoffreduktion zu nennen:



In Analogie zur Arrhenius-Gleichung findet man für die anodische und kathodische Reaktionsgeschwindigkeit die proportionale Größen Stromdichte i_a (anodisch) und i_k (kathodisch) [37]:

$$i_a = i_0 \cdot \exp\left\{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T}\right\} \quad (5.8)$$

$$i_k = i_0 \cdot \exp\left\{-\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T}\right\} \quad (5.9)$$

Hierbei steht i_0 für die Austauschstromdichte. Sie ist die maximal mögliche Stromdichte im Gleichgewicht und entspricht dem präexponentiellen Faktor k_0

in der Arrhenius-Gleichung. z ist die Anzahl der Ladungsträger, F die Faradaykonstante und ΔU die Potentialdifferenz. α ist der sogenannte Durchtrittsfaktor. Er liegt zwischen Null und Eins; meist ist er 0,5 [37].

Da beide Teilreaktionen gleichzeitig ablaufen, überlagern sich beide Stromdichten zu einer Summenstromdichte i_s .

$$i_s = i_0 \left[\exp\left\{\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T}\right\} - \exp\left\{-\frac{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F \cdot \Delta U}{R \cdot T}\right\} \right] \quad (5.10)$$

In Abb.5.1 sind die drei exponentiellen Gleichungen als Stromdichte-Potential-Kurven in einem Diagramm dargestellt.

Vereinfacht kann man das Verhältnis zwischen dem fließenden Strom und dem

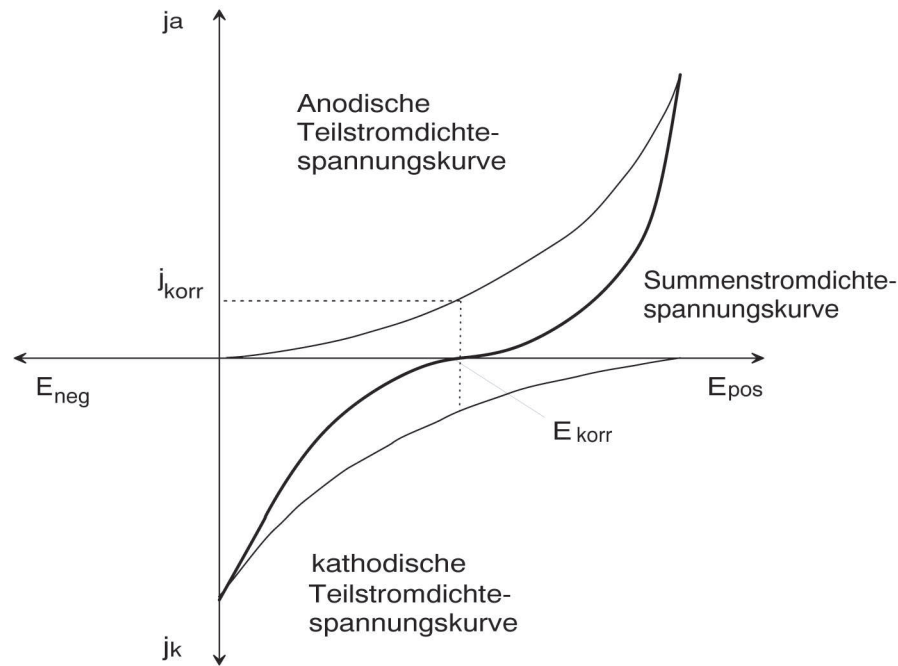


Abbildung 5.1: Schematische Stromdichte-Potential Kurve. Beim freien Korrosionspotential E_{korr} sind anodische und kathodische Stromdichte gleich groß und kompensieren sich zur Gesamtstromdichte Null.

Potential einer Korrosionsreaktionen nach [37] so beschreiben:

$$\text{Mengenstrom} = \text{Potentialgröße} / \text{Widerstand}$$

Bei einer Korrosionsreaktion fließen als Mengenströme Stoff und Ladung. Als treibende Kraft wirken elektrochemische oder chemische Potentiale. Der die Reaktion bremsende Widerstand ist eine komplizierte Summe von Einzelwiderständen, wie der An- und Abtransport der reagierende Stoffe und der Durchtritt von Ionen und Elektronen durch Phasengrenzen [37]. Diese Widerstände nennt man in der Elektrochemie Überspannungen [37].

5.3 Korrosionsarten

Die Korrosionsarten werden aus praktischen Gründen nach der Erscheinungsform oder der Korrosionsform klassifiziert. Die typischen beobachteten Korrosionserscheinungen werden im folgenden beschrieben.

5.3.1 Gleichmäßige Korrosion

Wie der Name schon andeutet, wird bei der gleichmäßigen Korrosion ein annähernd ebener, gleichförmiger Korrosionsabtrag über große Bereiche der Metalloberfläche beobachtet. Diese Korrosionsart findet man überwiegend bei Werkstoffen im aktiven Zustand [37]. Typische Beispiele sind die Korrosion von Zink und unlegierten sowie niederlegierten Stähle in neutralen Wässern und an feuchter Atmosphäre. Eine gleichmässigen Korrosion, die über die gesamte Metalloberfläche mit einem gleichförmigen Abtrag, wie beim Ätzen oder Beizen verläuft, ist in der Praxis allerdings selten zu beobachten. In der Realität findet man einen mehr oder weniger ungleichmäßigen Korrosionsabtrag mit Rauheiten und Vertiefungen bis zu einigen Zehntel mm.

5.3.2 Örtliche Korrosion

Bei der Örtlichen Korrosion tritt der Korrosionsabtrag lokal auf. Die örtliche Korrosion läßt sich in drei Arten unterteilen.

Muldenkorrosion

Findet örtlich begrenzter Korrosionsabtrag auf einer ansonsten praktisch kaum angegriffenen Oberfläche statt, bezeichnet man dies als Muldenkorrosion. Der Definition nach ist der Durchmesser der Mulden größer als ihre Tiefe [37]. In Grenzfällen kann auch außerhalb der Mulden ein geringer Flächenabtrag stattfinden.

Lochkorrosion

Lochkorrosion findet stark lokalisiert statt und führt zu Schäden in Form von Lochfraß. Je nach den Korrosionsbedingungen ergibt sich schon nach kurzer Zeit eine tiefe Anfressung, die schnell zu einer vollständigen Durchlöcherung des Werkstoffs führen kann. Die Form der Löcher kann unterschiedlich sein. Anfällig sind die technisch wichtigen passiven Metalle sowie hochlegierte ferritische Chrom- und austenitische Chrom-Nickel-Stähle, Aluminium- und Kupferwerkstoffe in Anwesenheit von Halogeniden wie Chlorid- und Bromidionen.

Spaltkorrosion

Als Spaltkorrosion bezeichnet man eine örtlich verstärkte Korrosion in Spalten. Ursache sind Konzentrationselemente, deren Ausbildung auf einer Beeinflussung des Elektrolyten durch geometrische Gegebenheiten des Spaltes wie Höhe und Tiefe beruht. Sie bauen sich in einer Spaltfläche von innen nach außen auf und können als Folge der Fertigung im Werkstoff vorliegen oder konstruktiv bedingt sein [37].

5.3.3 Kontaktkorrosion

Werden verschiedene Metalle gemeinsam verarbeitet und stehen sie in Kontakt mit einem korrosiven Medium, findet eine Kontaktkorrosion statt. Das unedlere Metall korrodiert dabei im Kontakt zum edleren stärker als im isolierten Zustand. Dieses Phänomen nennt man Kontaktkorrosion. Es bildet sich hier eine

galvanische Zelle. Es fließt ein Kurzschlussstrom, der die Potentiale beider Elektroden verschiebt. Dadurch wird die Anode mit einem anodischen Summenstrom zusätzlich belastet und die Korrosion wird verstärkt.

5.3.4 Selektive Korrosion

Selektive Korrosion nennt man Korrosionsformen, bei der bestimmte Gefügeanteile oder Legierungsphasen aus dem Werkstoff herausgelöst werden. Dadurch wird das Material nicht nur an der Oberfläche sondern in der gesamten Matrix geschädigt. Als typische Erscheinungsformen der selektiven Korrosion sind Schichtkorrosion und Interkristalline Korrosion zu nennen.

Schichtkorrosion Hier erfolgt der Korrosionsangriff eines Materials in durch die Herstellungsmethode bedingten starken Gefügeinhomogenitäten zeilen- oder schichtförmig.

Interkristalline Korrosion Bei der interkristallinen Korrosion werden die Korngrenzen zwischen Kristalliten bzw. überwiegend der schmale, korngrenznahe Bereich angegriffen. Dadurch wird das Material im Gefüge geschädigt. Dies kann Kornzerfall zur Folge haben [37].

5.4 Korrosion und Passivität des Eisens

Das Korrosionsverhalten von Eisen in wässrigen Elektrolyten lässt sich thermodynamisch anhand des Pourbaix-Diagramms (s. Anhang) veranschaulichen. Aus dem Diagramm kann abgelesen werden, welche Teilreaktionen bei welchem gegebenen Potential und pH-Wert ablaufen können. Der kinetische Einfluss auf das Korrosionsverhalten von Eisen wird in Abb.5.2 verdeutlicht. Sie stellt eine typische Summenstromdichte-Potential-Kurve eines passivierbaren Metalls dar.

Bilden schwerlösliche Verbindungen eines Metalls einen schützenden Film auf der Oberfläche, wird die Korrosionsrate deutlich verringert. Man sagt dann, dass das

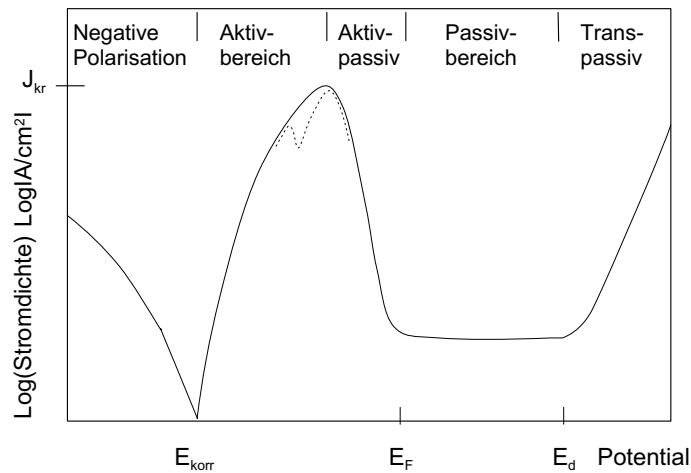


Abbildung 5.2: Stromdichte-Spannungskurve von Eisen. E_{korrr} : freies Korrosionspotential, E_F : kritisches passivierendes Potential (FLADE-Potential), E_d : Durchbruchpotential und J_{kr} : kritische Stromdichte.

Metall sich passiv verhält. Dieses Phänomen wird unter dem Begriff Passivität zusammengefasst. Ob eine Schicht passivierende Eigenschaft aufweist, kann allein nach thermodynamischen Gesichtspunkten nicht entschieden werden. Es handelt sich hierbei um empirische Ergebnisse, die eher mit der Reaktionskinetik verbunden sind [36]. Passivität findet man überwiegend bei den Übergangsmetallen. Dazu gehören die Eisen- und Platingruppe, Chrom, Molybdän, Wolfram, Titan und Zirkonium. Einige anderen Metalle, wie z.B. Aluminium zeigen ebenfalls diese Eigenschaft [36].

Bereich der kathodischen Polarisation

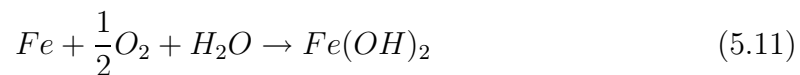
In diesem Bereich wird hauptsächlich Wasserstoff abgeschieden. Das Ruhepotential E_r bezeichnet man auch als freies Korrosionspotential E_{korrr} , wobei die Summenstromdichte aus Stromdichten bei den beteiligten anodischen und kathodischen Teilreaktionen Null beträgt.

Aktivbereich (Anodische Polarisation)

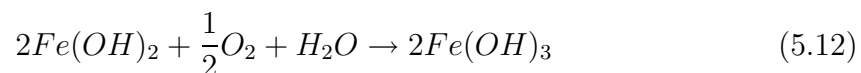
In diesem Bereich wächst der stationäre anodische Strom der Eisenauflösung von Fe zu Fe^{2+} , und erreicht schließlich ein Maximum. Das Maximum der Stromdichte, die kritische Stromdichte, wird nahe dem Bildungspotential für Magnetit, Fe_3O_4 erreicht. [40]

Aktive Eisen-Auflösung mit Sauerstoff in Gegenwart von Wasser

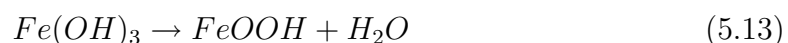
Der erste Schritt der Eisenauflösung ist der Durchtritt von Fe(II)-Ionen aus der Metalloberfläche in die Phasengrenzschicht, in der sie von Wasser oder Hydroxid-Ionen solvatisiert werden. Dabei entsteht Eisenhydroxid wie folgt [43] -[53].



Dort oder nach ihrem Abtransport in die angrenzende Elektrolytlösung werden sie durch Sauerstoff oder andere Oxidationsmittel, gegebenenfalls auch elektrochemisch, zu Fe^{3+} -Ionen oxidiert (Gl. 5.12). Dabei bildet sich Eisen(III)hydroxid.



Nach Wasserabspaltung entsteht schließlich Eisen(III)oxidhydrat, der Hauptbestandteil des Rostes (Gl 5.13).



Abgesehen von dem beschriebenen Verlauf ist auch die direkte Oxidation von gelösten Fe^{2+} zu Fe^{3+} -Ionen möglich. Dabei entsteht das FeOOH durch nachfolgende Fällung [54].

Aktive Eisen-Auflösung in mit N_2 entlüfteter Acetat-Pufferlösung

Die getrichelte Linie in der Abb 5.2 zeigt die Stromdichte-Spannungskurve von Eisen in Acetatpufferlösung. Es zeigen sich die typischen zwei Maxima. Bei diesen Maxima handelt sich wieder um die aktive Auflösung des Metalls zu Fe^{2+} . Hierbei spielen Acetate als Solvatathülle für Eisen auf der Metalloberfläche eine

Rolle und können auch mit Fe^{2+} -Ionen lösliche Acetat-Komplexe bilden, was die Auflöserate des Eisens beschleunigen kann. Die zwei aktiven Eisenauflösungsmaxima sind auch in anderen Elektrolyten wie z.B. Sulfat- [55], Carbonat- [56, 57] und Boratlösungen [58] zu beobachten. Generell nehmen die zwei Stromdichtemaxima zu mit zunehmender Acetatkonzentration und abnehmendem pH-Wert. Das Potential des ersten Maximums zeigt keine Veränderung in Abhängigkeit von der Acetat-Konzentration und verschiebt sich anodisch mit abnehmendem pH-Wert [59, 60]. Das Potential des zweiten Maximums verändert sich anodisch mit abnehmendem pH-Wert und abnehmender Acetat-Konzentration.

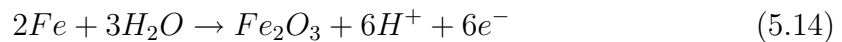
5.4.1 Aktiv-Passiv-Übergang

In diesem Bereich fällt die Stromdichte bis zu einem potentialunabhängigen Wert ab. Hier steigt der Oxidationsgrad der Oxidschicht an und die Geschwindigkeit der Eisenauflösung sinkt.

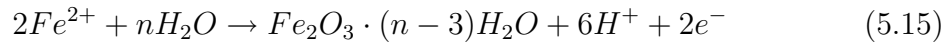
5.4.2 Passivbereich

Ab dem FLADE-Potential E_F wird auf der Oberfläche eine schützende Eisenoxidschicht gebildet. In sauren Lösungen bildet sich hier zuerst Fe_3O_4 , das in Säuren leicht löslich ist und daher nicht passivierend wirkt. Aus diesem Fe_3O_4 entsteht weiter $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Magnetit Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ sind lückendlos miteinander mischbar, dh. sie bilden eine einzige Phase, deren Gitterkonstanten sich wenig mit der Zusammensetzung ändern [40]. Die Passivierung beginnt mit einer Elektrochemisorption von Wasser oder OH^- Ionen [41]. Darauf deutet die pH-Abhängigkeit der kritischen Stromdichte hin [43]. Nach Entstehung einer Monolage bildet sich das eigentliche Passivoxid durch Platzwechselvorgänge zwischen OH^- und Metallionen im Metall, begleitet von Dehydratisierung und Oxidation, aus.

Die Passivschicht entsteht somit durch direkte Oxidation des Eisens etwa nach der Gleichung [42]:



Es wird nicht ausgeschlossen, dass die Passivschicht durch Ausfällung von Eisen(III)oxid aus der Lösung weiterwächst [42]:



Die Fe^{2+} Ionen entstehen bei der Bildung der Passivschicht [42], erst oberhalb des FLADE-Potentials gehen nur noch Fe(III) in die Lösung [40]. Nach [61, 43, 62, 63] besteht die Passivschicht aus metallseitiger Magnetit-Phase und kontinuierlich steigendem Oxidationsgrad des Eisens bis zum Fe_2O_3 an der Phasengrenze Oxid/Elektrolyt .

Transpassivbereich

Hier setzt an der elektronenleitenden Oxidschicht Sauerstoffentwicklung ein und die Passivschicht wird zerstört und porös.

5.5 Lokale Korrosion an Schichtfehlern beschichteter Metall

Eine Maßnahme zum Korrosionsschutz von Metallen ist der Auftrag von Beschichtungen. Das Korrosionsphänomen von beschichteten Metallen wurde für mit Aluminium und Aluminiumoxid beschichteten niederlegiertem Stahl untersucht [3]. Dabei zeigt sich, dass Korrosionsschäden bei beschichteten Substraten an bevorzugten Stellen auftreten. An diesen Punkten wird das Substratmaterial freigelegt. Nach einiger Zeit wachsen die Schichtfehler, neue Korrosionsstellen entstehen oder andere wachsen zu größeren Einheiten zusammen. Als Ursache für dieses Phänomen kann die Porosität von Schichten herangezogen werden. Unter der Porosität von Schichten versteht man den Zugang des Korrosionsmediums zum Grundmaterial an bestimmten Stellen [3]. Die Porosität wird aus der Summe aller Schichtfehler gebildet. Physikalisch ist sie durch die Porositätsdichte, Schichtfehlerzahl, Fehlerform und deren Statistik charakterisiert. Hierbei versteht man die Porositätsdichte als die gesamte, unbeschichtet gebliebene Fläche

pro Einheitsfläche; sie ist eine dimensionslose Zahl und somit ein Maß für die Vollständigkeit der Beschichtung.

Das Wachstum von Schichtfehlern im Verlauf der Korrosion kann wie folgt eingeteilt werden:

1. Das Wachstum eines Schichtfehlers
2. Unabhängiges Wachstum vieler Schichtfehler
3. Abhängiges Wachstum vieler Schichtfehler

Dabei folgen die letzten beiden Fälle während der Korrosion direkt aufeinander. Wenn man die Porositätsdichte als Summe der Teilflächen aller Schichtfehler beschreibt, so folgt:

$$S = \sum_{i=1}^N S_i \quad S: \text{Porositätsdichte}, S_i: \text{Teilfläche} \quad (5.16)$$

Nach Erweiterung mit N und anschließender Umformung erhält man die folgende Gleichung. Dabei ist N die Gesamtzahl der Schichtfehler und \bar{S} die mittlere Schichtfehlerfläche.

$$S = N \frac{\sum_{i=1}^N S_i}{N} \quad (5.17)$$

$$S = N \bar{S} \quad (5.18)$$

Während des Wachstums der Schichtfehler nimmt Gl. 5.18 eine Zeitabhängigkeit wie folgt an:

$$S(t) = N(t) \bar{S}(t) \quad (5.19)$$

Durch Ableitung nach der Zeit erhält man folgende Gleichung:

$$\left(\frac{dS}{dt} \right) = N(t) \frac{d\bar{S}}{dt} + \bar{S}(t) \frac{dN}{dt} \quad (5.20)$$

Nun ist S von der Gesamtzahl der Schichtfehler und der mittleren Schichtfehlerfläche abhängig. dS/dt nimmt zu, solange $d\bar{S}/dt > 0$ und $dN/dt > 0$ ist. Wenn

$dN/dt < 0$ ist, d.h. in der Zeit, wo die Schichtfehler zusammenwachsen, verkleinert sich der Anstieg. In diesem Fall ist $S(t)$ dann eine Funktion, die von der Statistik der Fehlstellen abhängt. Es wurden weitere Modelle beschrieben, die sich nach der Geometrie der Fehlerstelle unterscheiden.

5.5.1 Das Wachstum eines Schichtfehlers

Das Wachstum eines Schichtfehlers mit mehreckiger Grundfläche

Stellt man sich einen großen mehreckigen Schichtfehler vor, dann ist die Schichtfehlerdichte gleich der mittleren Schichtfehlerfläche.

$$S = \bar{S} \quad (N = 1) \quad (5.21)$$

Mit der Zeit ändert sich die Schichtfehlerdichte. Dabei ist \bar{S}_0 gleich \bar{S} zum Zeitpunkt $t = 0$. $\Delta\bar{S}$ ist der Flächenzuwachs über den Zeitraum Δt .

$$\bar{S} = \bar{S}_0 + \Delta\bar{S} \quad (5.22)$$

Nach geometrischen Überlegungen ergibt sich schließlich:

$$S(t) = \bar{S}_0 + \bar{U}_0 + f_g c^2(t) \quad (5.23)$$

Dabei sind gegeben: f_g als Geometrischer Faktor, \bar{U}_0 als mittlerer Schichtfehlerumfang am Anfang, c als mittlere Länge der Schichtfehler.

Das Wachstum einer kreisrunden Fehlerstelle mit einem mittleren Anfangsradius \bar{r}_0

Auch hier liegen geometrische Überlegungen zugrunde. Man erhält für das mittlere Wachstum eines kreisförmigen Schichtfehlers eine quadratische Flächenvergrößerung mit Fortschreiten der Korrosionsdauer.

$$\bar{S}(t) = \pi \bar{r}_0(t) + \pi c^2(t) = \pi [\bar{r}_0 + c(t)]^2 \quad (5.24)$$

Wachstum eines kugelabschnittförmigen Schichtfehlers

Dies gilt für den Fall, dass kugelabschnittförmige Korrosionsstellen vorhanden sind, wo Radien- und Tiefenwachstum gleichzeitig stattfinden. Hierbei hängt der Zuwachs des mittleren Radius der Korrosionsstelle mit der Korrosionsgeschwindigkeit, die mit der Substrat/Schicht- Korrosion verankert ist, direkt zusammen. Das Korrosions-Zeitgesetz nimmt die folgende Gestalt an. Dabei sind gegeben: \bar{r}_o : mittlerer Anfangsschichtfehlerradius, k : Korrosionsgeschwindigkeit.

$$\bar{S}(t) = \pi (\bar{r}_o + kt)^2 = \pi (\bar{r}_o^2 + 2\bar{r}_o kt + k^2 t^2) \quad (5.25)$$

5.5.2 Unabhängiges Wachstum vieler Schichtfehler

Beim unabhängigen Wachstum bleibt die Schichtfehlerzahl konstant. Das Korrosions-Zeitgesetz lautet für die Schichtfehleranzahl N bei gleichmässiger Korrosion und Vorhandensein von kreisförmigen Schichtfehlern:

$$S(t) = \pi N (\bar{r}_o + kt)^2 \quad (5.26)$$

$$\text{bzw.} \quad \sqrt{S(t)} = \sqrt{\pi N} (\bar{r}_o + kt) \quad (5.27)$$

Diese Abhängigkeit konnte experimentell bei mit Aluminium und Aluminiumoxid beschichteten niederlegierter Stähle bestätigt werden [3].

5.5.3 Abhängiges Wachstum vieler Schichtfehler

Hier ist das Schichtfehlerwachstum eine zeitabhängige Funktion, wobei die Anzahl der gesamten Schichtfehler abnimmt. Im Gegensatz zum unabhängigen Wachstum von Schichtfehlern steht das abhängige Wachstum in Beziehung zur Verteilungs- und Abständestatistik. Hier müssen einige Annahmen über die Schichtfehlerverteilungsstatistik und die Statistik der Größenverteilung von

Schichtfehlern für eine mathematische Beschreibung gemacht werden. Wenn diesbezüglich keine Kenntnisse vorliegen, so hat man eine ganze Reihe von Phänomenen getrennt zu studieren, um sie anschließend mit der Praxis zu vergleichen [3].

Teil II

Experimenteller Teil

Kapitel 6

Anfertigung der Messproben

6.1 Herstellung dünner Schichten

Es wurden zwei unterschiedlichen Arten von Proben durch die Zusammenarbeit mit dem National Institute of Advanced Science and Technology, AIST Kansai, Osaka, Japan und durch eigene Arbeit in Marburg hergestellt. Bei einer Probe handelte es sich um eine ca. 1 mm dicke, elektrochemisch hergestellte Reinst Eisen-Probe in Vollmaterialform, deren Reinheit $> 99.9\%$ beträgt. Dieses Vollmaterial-Eisen wurde als Quellenmaterial beim koaxialen Vakuum-Lichtbogen-Verdampfungsverfahren und beim Aufdampfen für die Herstellung dünner Eisenschichten verwendet. Die anderen Proben waren dünne Schichten von Eisen, Wolfram und amorphem Kohlenstoff, die mit drei verschiedenen PVD-Verfahren hergestellt wurden: Aufdampfen, biasgestütztes Sputtern und koaxiale Lichtbogen-Verdampfung.

6.1.1 Koaxiale Vakuum-Lichtbogen-Verdampfung

Durch die koaxiale Lichtbogen-Verdampfung wurden Eisen, Wolfram und amorpher Kohlenstoff in Form von dünnen Schichten mit drei unterschiedlichen Dicken hergestellt. Eine andere Art der gemessenen Proben waren Doppelschichten, die jeweils aus Wolfram auf Eisen und Kohlenstoff auf Eisen bestanden. Als Target-

material diene elektrochemisch abgeschiedenes Reinsteisen mit einer Reinheit von $> 99.9\%$ zur Herstellung des Eisenfilms. Zur Herstellung der Kohlenstoff- und Wolframschichten wurde ein Graphit- bzw. ein Wolframstab verwendet. Als Substratträger wurden Siliziumwafer mit (110)-Orientierung und einer ca. $1\mu\text{m}$ dicken Siliziumoxid-Schicht (SiO_2) auf der Oberfläche verwendet. Das Verfahren wurde im Ultrahochvakuum (UHV) bei 2×10^{-8} mbar und Raumtemperatur durchgeführt. Hierbei wird die Schichtdicke durch die Zahl der ausgelösten Lichtbögen gesteuert. Bei der Beschichtung für Eisen und Kohlenstoff wurden 5000, 10000 und 15000 Lichtbögenpulse angewendet. Die durchschnittliche Beschichtungsrate wurde aus den RBS-Dickenmessungen zu 15 pm/Puls für die Eisen- und Kohlenstoff-Herstellung und zu 5 pm/Puls für Wolfram ermittelt.

6.1.2 Aufdampfen

Reinsteisen mit einer Reinheit von $> 99.9\%$ wurde hierbei auf einer Widerstandsheizung aus Wolfram im Hochvakuum auf den (110)-Siliziumwafer mit der SiO_2 -Schicht bei 1×10^{-6} mbar aufgedampft. Hier wurde die Schichtdicke mit Hilfe eines Schwingquarzes kontrolliert. Die Aufdampftrate betrug 1 nm/s.

6.1.3 Biasgestütztes Sputtern

Nachdem das Reinsteisen auf Silizium (110) auf der Wolfram-Widerstandsheizung fertig aufgedampft war, wurde die Probe in die Sputteranlage transportiert und anschließend mit Graphit als Targetmaterial weiter besputtert. Dadurch konnte auf dem aufgedampften Eisen eine amorphe Kohlenstoffschicht als Doppelschicht hergestellt werden. Das Verfahren wurde bei Raumtemperatur mit einem Argonplasma bei einem Druck von 5×10^{-3} mbar, einer Biasspannung von -100V, welche am Probenhalter angelegt wurde und einer Plasmaspannung von 1kV durchgeführt. Die Dicke der amorphen Kohlenstoffschicht wurde mit einem Dektak-Profilometer ermittelt. Die Argonionenflussdichte wurde bei einer Sputterdauer von 2 Stunden zu $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, bei 4 Stunden zu $9,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ und bei 6 Stunden zu $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-2}$ ermittelt. Die durchschnittliche Sputterrate

betrug 3 pm/s.

6.2 Probenvorbereitung

Die Probengrößen bewegten sich für die Vollmaterialproben in der Größenordnung von 1 cm^2 und bei den beschichteten Proben in der Größenordnung von $0,6\text{ cm}^2$. Die Anfertigung der Messelektrode verlief wie folgt.

6.2.1 Vorbehandlung

Zum Einsatz kamen hier elektrochemisch abgeschiedene Reinst Eisenproben, deren Oberflächenzustand vor den elektrochemischen Untersuchungen zunächst verbessert werden musste. Um einen definierten reproduzierbaren Oberflächenzustand der Messproben und damit die Rauheitseinflüsse der Probenoberfläche auf die Messergebnisse auszuschließen, wurden die Eisenproben geschliffen und poliert. Für das Schleifen wurden sukzessive die Siliziumkarbid-Schleifpapierkörnungen 180, 320, 600, 1200 und 2500 verwendet. Nach jedem Schleifschritt wurde die Probe unter fließendem Wasser von Verunreinigungen befreit. Für das Polieren wurde ein für Eisenwerkstoffe speziell gefertigtes Polieröl mit Diamantpaste mit natürlichen, monokristallinen Diamanten der Größen $9\text{ }\mu\text{m}$, $6\text{ }\mu\text{m}$, und $1\text{ }\mu\text{m}$ verwendet. Nach jedem Schritt wurden die Proben im Ultraschallbad für ca. 5 Minuten in Isopropanol gereinigt. Als die beiden letzten Schritte wurden die Proben zunächst mit einer SiO_2 -Suspension mit Teilchendurchmessern von $0,06\text{ }\mu\text{m}$ behandelt und schließlich als Oberflächenfinish mit einer wässrigen CrO_3 -Suspension poliert. Auf der Rückseite der Proben wurden als Kontakt ein Kupferkabel mit einem Silberleitkleber elektrisch kontaktiert und anschließend in einem Glasrohr als Elektrodenstab befestigt. Bis auf die zu korrodierende Vorderseite wurde die Probenoberfläche mit einem nichtleitenden Lack der Fa. Turco bestrichen. In Abb. 8.1 (s. 59) ist eine nach dieser Prozedur behandelte messbereite Probe schematisch dargestellt.

Die Vorbehandlung für die dünnen Schichtproben verlief bis auf die fehlenden Schleif- und Polierschritte ähnlich wie bei den Eisen-Vollmaterialproben. Hier-

bei musste die Schichtoberfläche direkt mit dem Kupferkabel kontaktiert werden. Nach dem Kontaktieren und Befestigen wurden die Proben wieder mit einem korrosionsinerten Lack der Fa. Turco bis auf die für die Korrosion zur Verfügung stehende vordere Oberfläche bestrichen.

6.2.2 Bestimmung der optischen Oberfläche

Es wird zwischen tatsächlicher und optischer Oberfläche unterschieden. Unter der optischen Oberfläche wird die Oberfläche verstanden, die man mit bloßem Auge nach der Probenanfertigung frei von Lack beobachtet. Die optischen Oberfläche weicht von der realen Oberfläche dann ab, wenn sie nicht ideal eben sind. Dies wird bei Beschichtungen der Fall sein, deren Schichtwachstum sich nicht durch Schicht-auf-Schicht-Wachstum sondern durch Inselwachstum bzw. kolumnares Wachstum aufbaut oder wenn der zu beschichtende Substratträger rau ist. Die Bestimmung der realen Oberfläche ist schwierig und nur mit geeigneten Analyseverfahren zu ermitteln. Die optische Oberfläche ist dagegen einfach zu ermitteln. Dafür wurde jede Probe eingescannt. Die mit einem Graphikprogramm eingezeichnete optische Oberfläche wird in ein Pixeldiagramm konvertiert, und die Oberfläche wird durch die Pixelzahl, die wiederum auf die Pixelzahl eines Milimeterpapiers mit bekannter Oberfläche umgerechnet wird, ermittelt. Die Genauigkeit hängt dabei im Wesentlichen von der Scannerauflösung ab. Sie ist unter den gegebenen Bedingungen besser als 0,1 %.

Kapitel 7

Oberflächen- und Dünnschichtanalytische Methoden

Nach der Herstellung dünner Schichten benötigt man Informationen über die ab-
geschiedenen Schichten für die weiteren elektrochemischen Messungen und zur
Interpretation der Ergebnisse. Zu den Informationen der Schicht gehören die
Schichtdicke und die Zusammensetzung, die Reinheit, der Schichtaufbau, die in-
nere Struktur und der Oberflächenzustand. Um die Schichtinformationen zu er-
halten wurden mehrere Methoden der Oberflächen- und Dünnschichtanalytik ein-
gesetzt, die nach Zugänglichkeit und Aussagekraft bzw. Genauigkeit ausgewählt
wurden.

Es wurden zuerst zwei spektroskopischen Methoden, Raman-Spektroskopie und
Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (RBS), eingesetzt. Die durch die Zusam-
menarbeit mit dem National Institute of Advanced Science and Technology, AIST
Kansai, Osaka, Japan hergestellten CVAD-Schichten wurden mittels Rutherford-
Rückstreu-Spektroskopie (RBS) analysiert. Dadurch wurde die absolute Bestim-
mung der Dicke, des Tiefenprofils und der Zusammensetzung abgeschiedener
Schichten ermöglicht. Die Raman-Spektroskopie ist eine sehr geeignete Metho-
de für die Strukturcharakterisierung dünner Kohlenstoffschichten und die Ana-

lyse der Eisenoxidschicht auf der Eisenoberfläche. Aus diesem Grund wurden Ramanspektren hergestellter Kohlenstoff- und Eisenschichten aufgenommen. Die Schichtdicke des Aufdampfeisens und Sputterkohlenstoffs wurden jeweils durch einen Schwingquarz und ein Dektak-Profilometer gemessen. Der Schichtoberflächenzustand der Messprobe konnte mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) mit hoher Vergrößerung optisch dargestellt werden.

7.1 Spektroskopische Methoden

In dieser Arbeit wurden, wie erwähnt für die Charakterisierung dünner Schichten zwei spektroskopische Methoden benutzt. Diese sind die Raman-Spektroskopie und die Rutherford-Rückstreu-Spektroskopie (Rutherford Backscattering Spectroscopy, RBS).

7.1.1 Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektroskopie ist eine Emissionsspektroskopie. Raman-Spektren erhält man, wenn eine Probe mit monochromatischer Strahlung mittels Laser, dessen Wellenlänge normalerweise außerhalb des Absorptionsbereichs des Analyten liegt, angeregt wird. Es treten drei Arten Streustrahlung auf: Stokes-, anti-Stokes- und Rayleigh-Strahlung. Während der Bestrahlung wird das Spektrum der Streustrahlung mit einem geeigneten Spektrometer in einem bestimmten Winkel (meist 90°) gemessen [64]. Die Auswahlregel für Schwingungs-Raman-Spektroskopie ist, dass die Polarisierbarkeit der Probe sich während der Schwingung ändert [38]. Das Energieniveaudiagramm in Abb. 7.1 gibt ein Bild über die Herkunft von Raman- und Rayleigh-Streuung wieder.

Der dickere Pfeil ganz links beschreibt den Energieübergang im Molekül bei der Wechselwirkung mit einem Lichtquant der Strahlungsquelle, wobei der Energiebetrag der Energie des Photons entspricht. Der zweite Pfeil von links beschreibt den Übergang von einem Molekül, das sich im ersten angeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes befindet. Dieser Anteil ist bei Raumtemperatur sehr gering und daher ist die Wahrscheinlichkeit des Übergan-

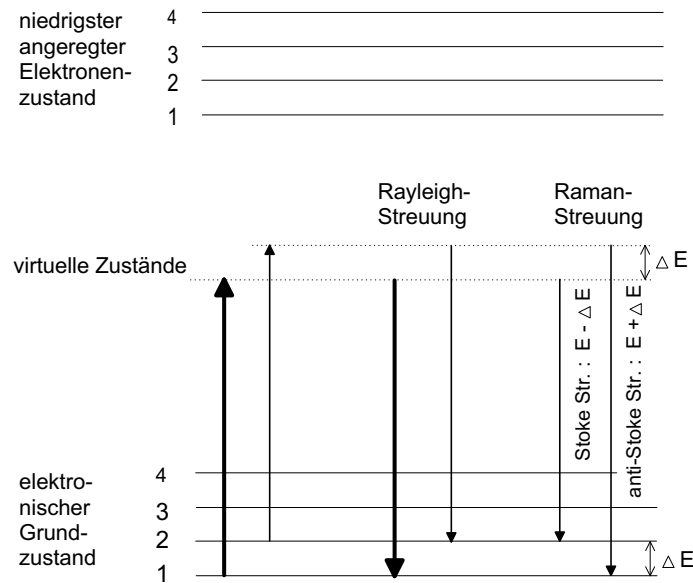


Abbildung 7.1: Schematische Darstellung des Ursprungs der Raman- und Rayleigh-Streuung nach [64]

ges ebenso gering, welches durch den dünneren Pfeil angedeutet ist. Die Pfeile in der Mitte beschreiben die Übergänge der Rayleigh-Streuung. Kein Energieanteil geht dabei verloren und es handelt sich um eine elastische Streuung. Rechts sind die für die Raman-Emission verantwortlichen Energieübergänge, die Stokes- und anti-Stokes-Emission, dargestellt. Der Betrag der Energiedifferenz zwischen der Rayleigh-Strahlung und der Stokesschen bzw. der anti-Stokeschen Strahlung ist gleich und $\pm \Delta E$ entspricht der Energie der ersten Schwingungsniveau des Grundzustandes, die für das Analytmolekül spezifisch ist. Schließlich ist die Anti-Stokessche Strahlung energiereicher und die Stokessche Strahlung ist energieärmer als die Rayleigh-Strahlung. Die Rayleigh-Strahlung ist signifikant intensiver als die Stokessche- bzw. Anti-Stokessche Strahlung und besitzt genau die Wellenlänge der anregenden Quelle [64].

Generell ist die Intensität der Stokesschen Linien stärker als die korrespondierenden Anti-Stokesschen Linien wegen der größerer Wahrscheinlichkeit des Energieüberganges. Aus dem Grund wird meist nur dieser Teil des Spektrums gemessen [64] und gewöhnlich die Intensität gegen die Wellenzahl aufgetragen. Der

Aufbau eines Raman-Spektroskops besteht grundsätzlich aus drei Komponenten: einer Laserquelle, einer Anordnung zur Bestrahlung der Probe und einem Spektralphotometer. Abb. 7.2 zeigt ein System zur Probenanregung.

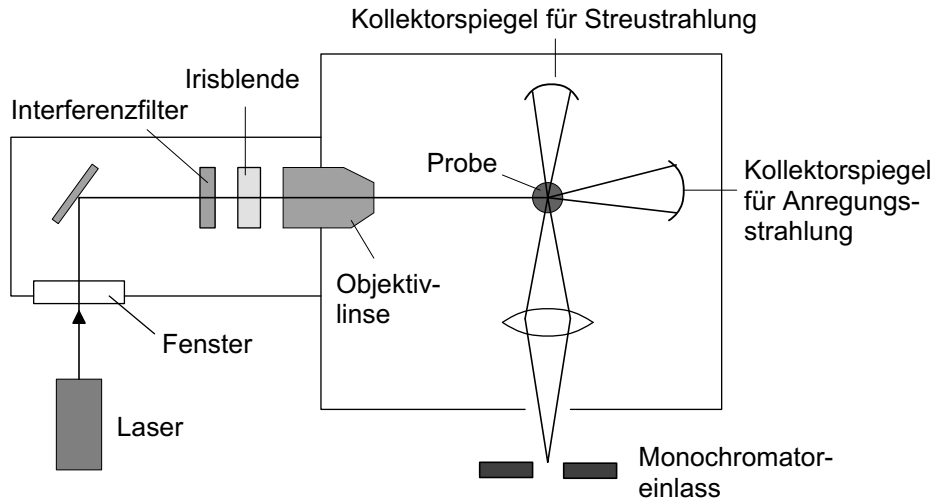


Abbildung 7.2: Ein Aufbau zur Probenanregung mittels Raman-Spektroskopie nach [64]. Das System wird anschließend mit einem Raman-Spektralphotometer verbunden, der von Aufbau her den herkömmlichen Spektrometern ähnlich ist.

In dieser Arbeit wurde ein Raman-Spektrometer der Firma Jobin Yvon mit einer Laserstrahlungsleistung von 15 mW und einer Wellenlänge von 632,82 nm zur Anregung verwendet. Untersucht wurden die durch den CVAD- und Aufdampf-Prozess hergestellten Eisenschichten sowie die durch CVAD und Sputtern abgeschiedenen amorphen Kohlenstoffschichten.

7.1.2 Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (RBS)

Die Rutherford-Rückstreu-spektroskopie ist eine effiziente qualitative und quantitative Elementanalyse. Sie ist vor allem eine absolute Methode ohne Kalibrierung [65, 66]. Die RBS-Analyse ist eine Ionen-Streuspektroskopie. Abbildung 7.3 zeigt die Apparatur und den RBS-Prozess schematisch.

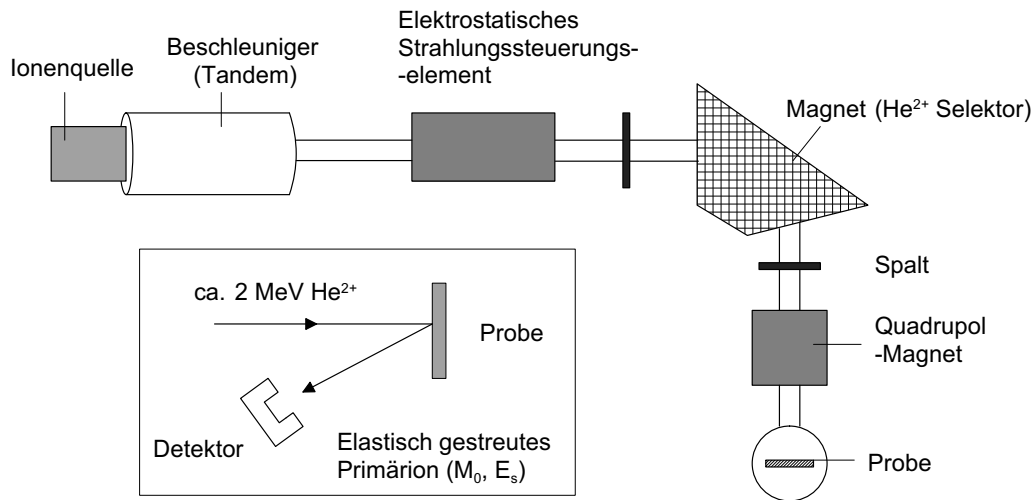


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung eines Rutherford-Rückstreuungsspektrometers, in diesem Fall mit He^{2+} als Primärion. In dem Kasten ist die RBS-Analyse vereinfacht wiedergegeben. Dabei ist M_0 die Energie der Primärionen und E_s die Energie der zurückgestreuten Ionen.

Die Apparatur besteht im Wesentlichen aus einer Ionenquelle, einem Beschleuniger zur Erzeugung hochenergetischer Ionen und einem Detektor, der unter einem definierten Winkel zur einfallenden Strahlung die Energie der zurückgestreuten Ionen misst. Eine Probe wird mit Wasserstoff- oder Heliumionen oder anderen leichten Elementen mit bekannten Energiewerten von 0.1 bis 5 MeV beschossen. Die auf die Probe eingestrahlten Primärionen erleiden bei der Bewegung durch die Probe einen Energieverlust und es geschieht zusätzlich ein elastischer Stoß, wobei ein massenspezifischer Energieübertrag stattfindet.

Zuerst verlieren die Primärionen beim Eindringen bis zur Tiefe δ einen Teil ihrer Energie. Beim Stoß gegen eine Probenmasse M verlieren sie wieder einen Teil ihrer Energie nach den Gesetzen der klassischen Mechanik, welchen sie auf die Probenatome abgeben. Schließlich erfolgt die Rückkehr an die Oberfläche wieder unter Energieverlust. Unter Berücksichtigung des differentiellen Wirkungsquerschnitts, d.h. der Stoßwahrscheinlichkeit eines eingestrahlten Ions mit einem Probenatom, ist eine quantitative Analyse möglich. Die Energie eines rückgestreuten Teilchens

hängt außer von seiner Einfallenergie davon ab, an welcher Atomsorte im Target es gestreut worden ist und in welcher Tiefe in der Probe dieser Streuprozess stattgefunden hat [68]. Aus den durch Variation der Energie der Primärionen gemessenen Energiespektren kann man ein Dickenprofil im Bereich von 0,1 bis 10 μm zerstörungsfrei messen.

Abb. 7.4 zeigt ein typisches Energiespektrum, wobei die Bandenform und -breite

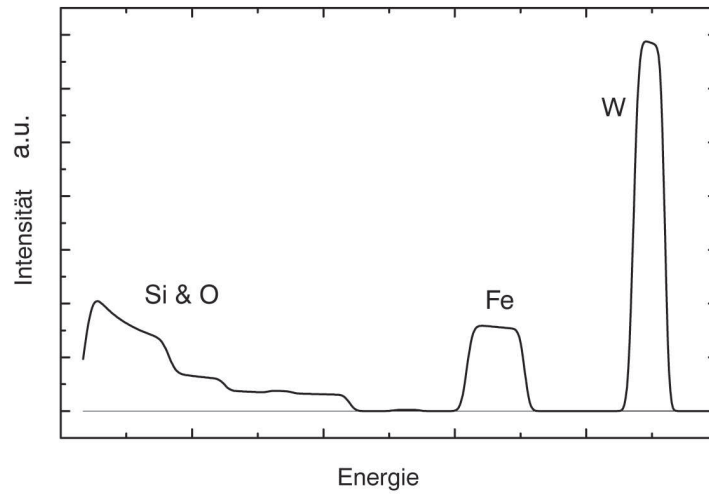


Abbildung 7.4: Ein Rutherd-Rückstreuungsspektrum für Si/SiO₂/Fe/W. Dabei überlappen sich die Signale von Si und O in SiO₂.

das Tiefenprofil und die Probendicke wiedergeben und die detektierten Energiewerte für die Massen der analysierten Elemente spezifisch sind. Aus dem Verhältnis der Höhen H_i der Signale im Spektrum, die den Atommassen i zugeordnet sind, lassen sich die Konzentrationsverhältnisse einzelner Massen mit folgender Gleichung bestimmen [67]:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{H_A [S_A] Z_B^2}{H_B [S_B] Z_A^2} \quad (7.1)$$

Dabei ist N_A/N_B das Konzentrationsverhältnis der Atome A und B . Z_A bzw. Z_B sind die Kernladungszahlen der Atome. $[S_A]$ und $[S_B]$ der Rückstreuenenergieverlustparameter, die für die einzelnen Elemente nach Daten von Chu und Ziegler

[69, 70] berechnet werden können [67]. Die Schichtdicke X lässt sich aus der Halbwertsbreite ΔI der einzelnen Elemente errechnen.

$$X = \frac{\Delta E}{[S]} \quad (7.2)$$

In dieser Arbeit wurden die Dicke und die Elementzusammensetzung von den durch die koaxiale Vakuum-Lichtbogen-Verdampfungstechnik (CVAD) beschichteten Proben mittels RBS-Analyse ermittelt, deren Parameter 1.8 MeV Heliumstrahlung ein Streuwinkel von 165° waren.

7.2 Schichtdickenbestimmung

Es wurden zwei weitere Methoden für die Schichtdickenbestimmung verwendet, nämlich mittels Schwingquarz und Dektak-Profilometer.

7.2.1 Schwingquarz-Methode

Diese Methode ist bei PVD-Prozessen das am häufigste benutzte Prinzip zur Messung und Kontrolle von Schichtdicken und Beschichtungsraten. Die Dicke z.B. beim Aufdampfen wird *in situ* während des Prozesses mittels eines Schwingquarzes kontrolliert, der in der Aufdampfkammer z.B. im Zentrum des Substrathalters installiert ist (s. Abb 2.2). Der Schwingquarz misst seine Eigenfrequenzänderung, die abhängig von der Masse des während des Beschichtungsverfahrens auf dem Schwingquarz deponierten Materials ist. Aus der bekannten Dichte des Materials und der Substratfläche wird die Dicke berechnet. In der serienmäßig produzierten Ausrüstung werden die Dicke im Bereich von 0.1 nm bis 100 μm und die Beschichtungsrate im Bereich von 0.01 bis 100 nm/s kontinuierlich angezeigt.

7.2.2 Dektak-Profilometer-Methode

Das Messprinzip des Dektaks basiert auf der Abtastung über eine Nadel mit Diamantspitze, die sich vertikal in einem Spulensystem bewegt. Dabei wird eine

Schichtkante vermessen, die durch teilweises Abdecken des Substrates bei der Beschichtung erzeugt wird. Zum Positionieren des Substrates unter der Nadel wird eine eingebaute Kamera mit Beleuchtung verwendet. Während der Messung bewegt sich das Substrat mit einer konstanten Geschwindigkeit relativ zur lateral abtastenden Nadel. Die Nadel kann quer zur Schichtgrenze den Höhenunterschiede abtasten. Dieses System ist in der Lage vertikale Messungen von einigen nm bis zu ca. 130 μm durchzuführen. Die Bedienung und Auswertung erfolgte über einen PC mit einem Auswertungsprogramm.

7.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das Rasterelektronenmikroskop ist eine vielseitig angewendete Analysemethode, die in erster Linie zum Abbilden der Oberflächen-Topographie dient. Weiterhin kann das REM bei entsprechenden Proben die Kristallorientierungen, Materialunterschiede, elektrischen Potentiale oder Magnetfelder abbilden [72]. Das Rasterelektronenmikroskop liefert im Gegensatz zu einem Lichtmikroskop ein indirektes bzw. synthetisches Abbild der auf einer Probenoberfläche stattfindenden Wechselwirkungsprozesse zwischen Elektronen und Probenoberfläche. Im Prinzip funktioniert das REM wie folgt: Die Probenoberfläche wird mit einem gebündelten Elektronenstrahl abgetastet. Mit Hilfe der dort entstehenden Sekundärsignale wie Sekundärelektronen und Rückstreuielektronen wird die Helligkeitsmodulation einer Bildschirmröhre gesteuert, auf der man ein Abbild der Probenoberfläche betrachtet. Abbildung 7.5 veranschaulicht den Aufbau eines REM.

Die Hauptbestandteile sind das elektronenstrahlerzeugende System, das Linsensystem, Kondensorlinse und Objektlinse, Probenkammer, Detektoren für die Registrierung, Verstärker für die Signalverarbeitung und -beeinflussung und der Beobachtungsbildschirm. Das elektronenstrahlerzeugende System besteht aus einer Kathode, einem Wehneltzylinder und einer Anode, wobei die Kathode durch das Aufheizen des Glühfadens auf hohe Temperaturen Elektronen emittiert. Die Elektronen werden mittels einer Beschleunigungsspannung zwischen Kathode und

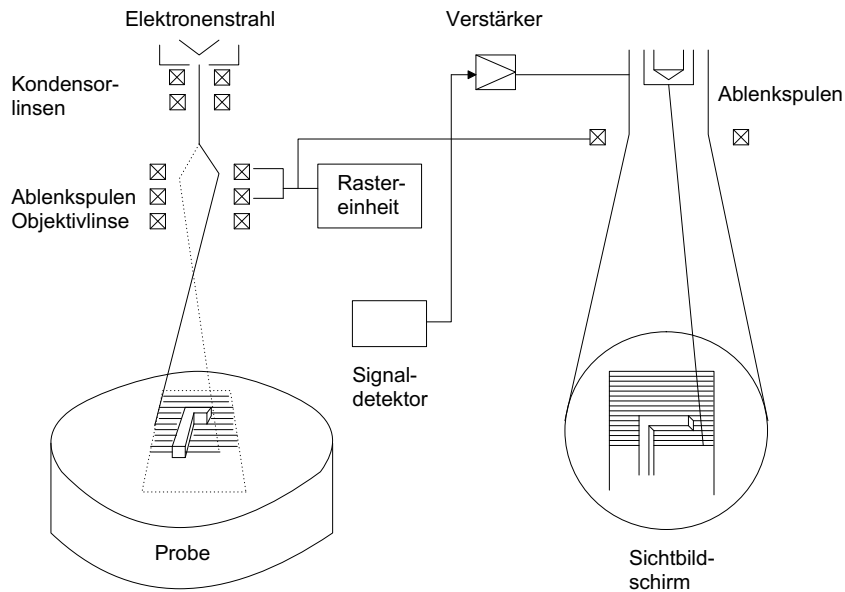


Abbildung 7.5: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops nach [72].

Anode in die elektronenoptische Achse des Gerätes beschleunigt. Der zwischen Kathode und Anode liegende Wehneltzylinder hat eine Linsenfunktion und fokussiert die aus der Kathode emittierten Elektronen zu einem feinen Strahl, der in der Mikroskopsäule durch Kondensorlinsen nochmals verkleinert wird. Ein Ablenkgenerator sorgt mit Hilfe von Ablenkspulen für eine zeilenweise Abtastung der Probenoberfläche durch den Primärelektronenstrahl [72], wobei die Probenkammer evakuiert ist. Auf der Probenoberfläche entstehen Sekundärsignale, die durch die Wechselwirkung der Primärelektronen und Probenmaterie schließlich von einem Detektor erfaßt werden. Die in dem Detektor registrierten Signale werden durch Verstärkung in einem Videoverstärker zur Helligkeitsmodulation der Bildschirmröhre verwendet. Durch das zeilenweise Abtastungsprinzip setzt sich ein REM-Bild aus vielen Bildpunkten zusammen.

Die gemessene Probe muss eine leitende Oberfläche haben, da eine Isolatoroberfläche von der Primärstrahlung aufgeladen wird und Artefakte entstehen. Aus diesem Grund werden isolierende Werkstoffe vor dem Einlegen in die Probenkammer mit einer dünnen Metallschicht, z.B. Gold, beschichtet [73]. Das REM-Bild besitzt eine große Schärfentiefe, die bis zu vierhundertmal größer als die eines

Lichtmikroskopes sein kann [71]. Zudem ist die Auflösung höher als die eines Lichtmikroskopes. Der Vergrößerungsbereich liegt zwischen $10\times$ und $10^5\times$, wodurch der Gesamtinformationsgehalt eines REM-Bilders viel größer ist. In dieser Arbeit wurden die Oberflächen mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops der Firma Cam Scan untersucht.

Kapitel 8

Elektrochemische Messung

8.1 Apparatur

Die Apparatur für die Elektrochemische Messung der Korrosion besteht aus einer Messzelle, einem Potentiostaten und einem PC. Die Messzelle besteht aus einer Arbeitselektrode (AE), einer Bezugselektrode (BE) und einer Gegenelektrode (GE). In dieser Arbeit wurden als Arbeitselektrode die selbst hergestellten Proben, als Gegenelektrode eine Platinelektrode und als Bezugselektrode eine gesättigte Kalomelektrode (SCE) in 3 M KCl-Lösung benutzt, deren Gleichgewichtspotential gegenüber der Normalwasserstoffelektrode $+0,242\text{ V}$ beträgt (siehe Abb.8.1). Die Messzelle ist an einen Potentiostaten und schließlich an einen PC angeschlossen. Automatische Messungen über das Messprogramm Soft-Corr III der Firma EG&G mit einem PC sind so direkt möglich.

8.2 Messmethode und -bedingung

Es wurden sowohl potentiostatische als auch potentiodynamische Messungen unter verschiedenen Bedingungen wie pH-Wert, Messdauer und Vorbehandlung durchgeführt. Als Elektrolytlösung wurde eine Acetatpufferlösung vom pH 5,6 verwendet, die aus 0,1 mol Essigsäure (HAc) und 1 mol NaAc in 1 L bidestilliertem Wasser hergestellt wurde. Die Messungen für die durch Aufdamp-

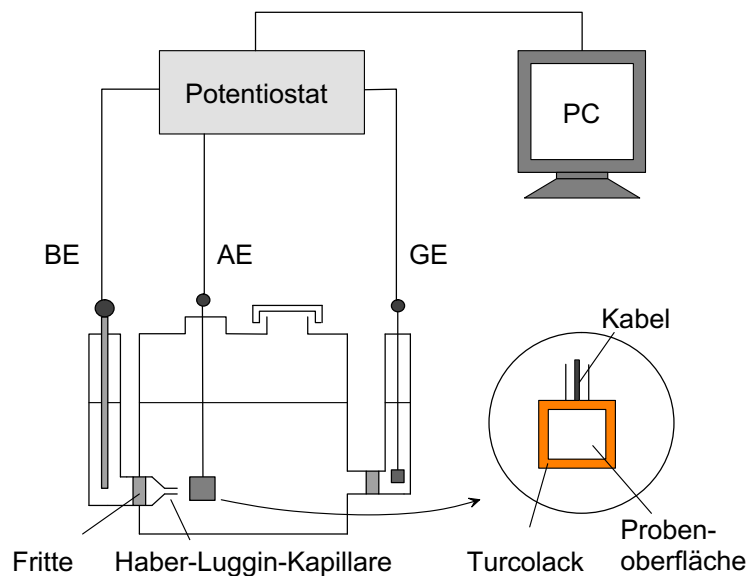


Abbildung 8.1: Schematischer Aufbau der verwendeten Messzelle und das Übersicht einer messfertigen Probe. Es bedeuten BE: Bezugselektrode, AE: Arbeits-elektrode, GE: Gegenelektrode

fen hergestellten Eisenschichten, gesputterten a-C und Aufdampf-Eisen/Sputter-Kohlenstoff-Doppelschichten wurden in der Acetatpufferlösung mit dem pH Wert von 6.75 durchgeführt. Die Pufferlösung wurde mit 1 mol Natriumacetat und 9.54×10^{-3} mol konz. Essigsäure in 1 L bidestilliertem Wasser hergestellt.

8.2.1 Potentiodynamische Messung

Arbeitet man mit einem unbekannten elektrochemischen System, oder beginnt man ein neues Projekt, so fängt man i.A. mit der zykovoltammetrischen Messung an [74]. Das Elektrodenpotential wird mit einer konstanten Geschwindigkeit zwischen zwei Umkehrpunkten zyklisch verändert und gleichzeitig wird der Strom aufgezeichnet. In dieser Arbeit wurde das Potential zwischen $-1 V_{SCE}$ und $1 V_{SCE}$ zyklisch mit einer Geschwindigkeit des Potentialdurchlaufs von 10 mV/s variiert. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Die sich ergebende Strom-potential-Kurve bzw. Stromdichte-Potential-Kurve, das Zykovoltammo-

gramm, beinhaltet Informationen über die bei den jeweiligen Elektrodenpotentialen ablaufenden elektrochemischen Prozesse.

8.2.2 Potentiostatische Messung

Bei dieser Methode wird der Messelektrode über den Potentiostat ein vorgegebenes Potential aufgezwungen, die Dreielektrodenmesszelle elektrisch geschlossen und der fließende Strom als Funktion der Zeit gemessen. Da sich die Oberflächenkonzentration der Reaktanden während der Reaktion ändert, wird im allgemeinen ein Stromabfall beobachtet. Bei dieser Arbeit wurden sowohl das vorgegebene Potential als auch die Messzeit variiert. Für die Messung von Proben, die CVAD-Eisen enthalten, wurde ein Potential zwischen -360 mV_{SCE} und -440 mV_{SCE} und für Probe mit aufgedampften Eisen -555 mV_{SCE} gewählt. Die Messdauer wurde von 0.05 s bis 8000 s variiert.

Teil III

Ergebnisse

Kapitel 9

Charakterisierung der Schichten

Die durch drei verschiedene Verfahren hergestellten dünnen Schichten wurden durch mehrere oberflächen- bzw. dünnschichtanalytische Methoden untersucht. Die durch CVAD hergestellten Schichtproben wurden mit Hilfe der Rutherford-Rückstreuungs-Spektroskopie (RBS) charakterisiert, wobei die Schichtdicke und Zusammensetzung, d.h. die Reinheit der abgeschiedenen Filme ermittelt werden konnte. Mit Hilfe der Ramanspektroskopie wurden sowohl die durch CVAD und Sputtern hergestellten zwei verschiedenen Kohlenstoffschichten als auch die durch CVAD und Aufdampfen abgeschiedenen Eisenschichten qualitativ charakterisiert. Die Dicke des Sputterkohlenstoffs und des Aufdampfeisens wurden jeweils mittels eines Schwingquarzes und eines Dektak ermittelt. Eine Auflistung aller Ergebnisse ist in Tab. 9.13 zusammengefasst.

9.1 RBS-Analysenergebnisse

Die durch die koaxiale Vakuum-Lichtbogen-Verdampfungstechnik (CVAD) beschichteten Proben wurden durch die RBS-Analyse untersucht, wobei die Schichtdicke und die Zusammensetzung der Proben ermittelt wurden. Die folgenden RBS-Spektren zeigen die jeweils zugehörigen Elemente und die Tiefenprofile für jedes beschichtete Element. Die Zusammensetzung der nachgewiesenen Elemente mit deren Tiefe ist in den Tabellen zusammengefasst. Die endgültige Schichtdicke

wurde nach Gl.9.1 berechnet.

$$d = \frac{N}{A} \frac{M}{N_A \cdot \rho} \quad (9.1)$$

Größe	Beschreibung	
d	Schichtdicke	
$\frac{N}{A}$	Anzahl der Atome pro Flächeneinheit	
M	Molare Masse	
N_A	Avogadrosche Zahl ($6.023 \times 10^{23}/\text{mol}$)	
ρ	Dichte	
Element	M (g/mol) nach [75]	ρ (g/cm ³)nach[75]
C	12.0107	2.267
Fe	55.845	7.874
W	183.84	19.25

In den Diagrammen sieht man das Spektrum mit den Gesamtsignalen, welche mit dickeren Linien gekennzeichnet sind. Die darunter liegenden überlappenden Signale sind auch getrennt wiedergegeben. Als X-Achse ist die Kanalzahl der Detektoren angegeben, wobei jede Kanalnummer einem bestimmten Energiefenster entspricht. Dies kann in verschiedenen Energiewerten der rückgestreuten Teilchen verstanden werden. Auf der Y-Achse sind Energiewerte aufgetragen, die die Intensität anzeigen. In den Tabellen, die sich hinter den ganzen RBS-Spektren befinden, ist das Zusammensetzungverhältnis der abgeschiedenen Elemente in unterschiedlichen Tiefen angegeben. Bei den in der Tabelle aufgeführten Tiefen handelt es sich um die Anzahl der Elemente pro Fläche, die genau der Atomanzahl $\times 10^{15}/\text{cm}^2$ entspricht.

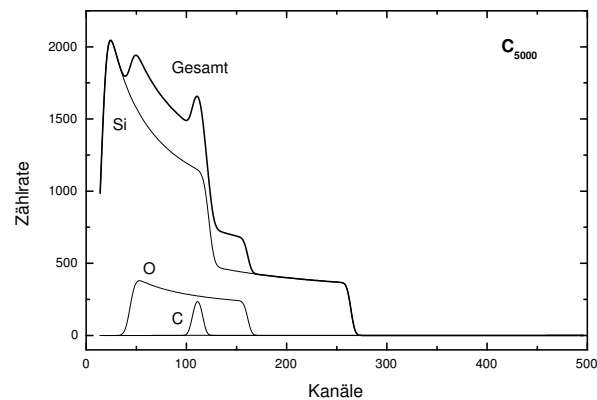


Abbildung 9.1: C5000-Schicht mit der Dicke von 72 nm. Die Energie beträgt 3,522 keV/Kanal

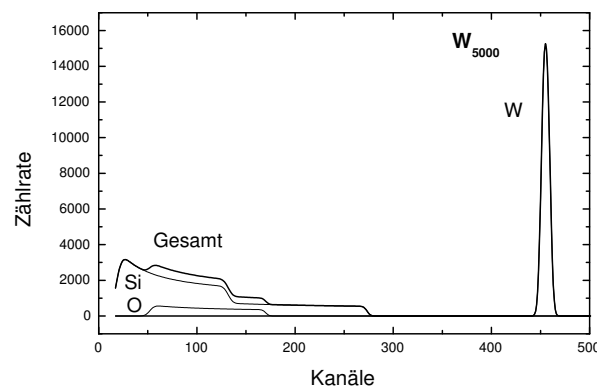


Abbildung 9.2: W5000 mit der Dicke von 25 nm, Die Energie beträgt 3,505 keV/Kanal

Bei dem RBS-Spektrum der Kohlenstoffschicht von Abb. 9.1 wird weder ein Nebenelement als Verunreinigung in der Schicht noch im Interface beobachtet. Betrachtet man das Spektrum der Wolframschicht (Abb.9.2), so sieht man ebenfalls eine Schicht ohne Verunreinigung. Die Abb. 9.3 und 9.4 zeigen ebenso sauber abgeschiedene Eisenschichten auf Si/SiO₂-Substratträgern. Vergleicht man beide Spektren so zeigt sich, dass das Eisensignal mit zunehmender Dicke breiter wird.

Im Spektrum der Fe5000/W2500-Schicht (Abb. 9.5) wird Silizium als kleines

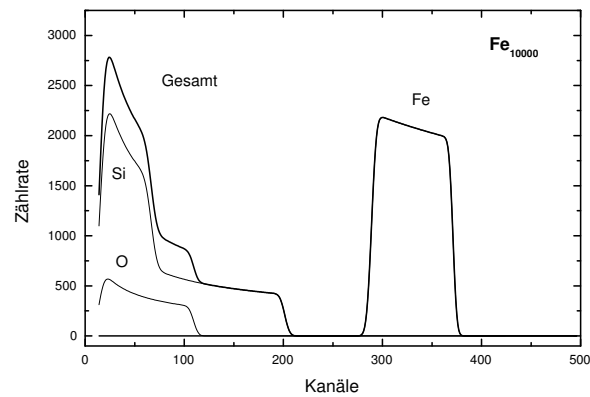


Abbildung 9.3: Fe10000 mit der Dicke von 236 nm. Die Energie beträgt 3,521 keV/Kanal.

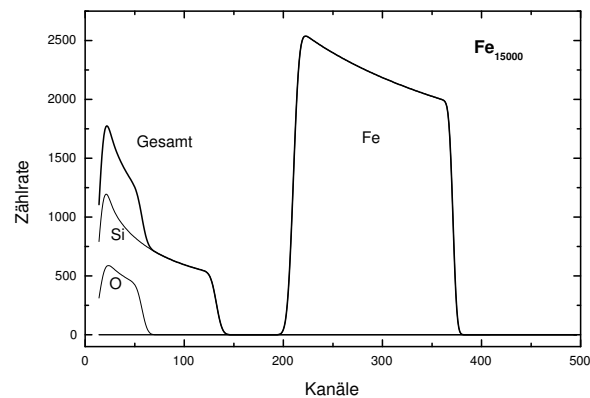


Abbildung 9.4: Fe15000 mit der Dicke von 453 nm. Die Energie beträgt 3,522 keV/Kanal.

Signal noch einmal im höheren Kanälen detektiert. Dies weist darauf hin, dass gewisse Verunreinigungen in der abgeschiedenen Eisen- oder Wolframschichten vorhanden sind, was nach der Zusammensetzung der vorhandenen Elemente in Tab.9.5 deutlich wird. Das Spektrum der Fe5000/W5000-Schicht zeigt zwei getrennte nacheinander abgeschiedene Schichten von Eisen und Wolfram. Das Spek-

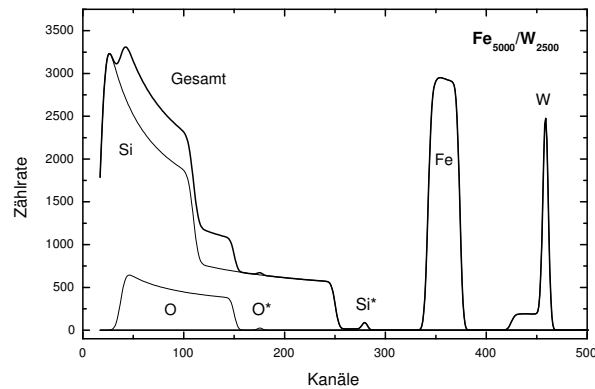


Abbildung 9.5: Fe5000/W2500 mit der Dicke von jeweils 89 nm/4 nm. Die Energie beträgt 3,505 keV/Kanal.

trum der Fe5000/W10000-Schicht (Abb. 9.7) zeigt ein zusätzliches schwaches Signal von Sauerstoff und von Aluminium. Aus den ungefähr gleichen Signalbreiten der Signale von Aluminium, Sauerstoff und Wolfram im Spektrum und der ermittelten Elementzusammensetzung kann herausgelesen werden, dass die Wolframschicht Aluminium und Sauerstoff enthält.

Im Spektrum der Fe5000/C5000-Schicht (Abb. 9.8) sind außer den erwarteten Signalen noch zwei zusätzlichen Signalen zu beobachten, die von Silizium und Wolfram hervorgerufen werden. Da das Signal des Siliziums nach seiner Form zu keinen anderen Signalen gehört, kann es als Verunreinigung im Interface interpretiert werden. Aus der ähnlichen Breite und Form des Eisen- und Wolframsignals wird deutlich, dass die Elemente sich zusammen in einer Schicht befinden. Nach der Elementzusammensetzung wurde 0,13 % Wolframanteil in der Eisonschicht nachgewiesen, welches vermutlich auf einer Legierungsbildung beruht.

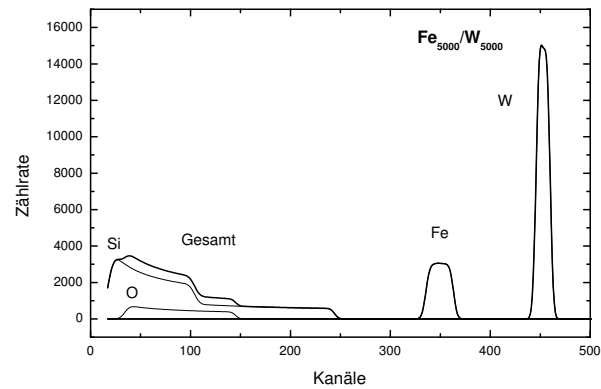


Abbildung 9.6: Fe5000/W5000 mit der Dicke von jeweils 79 nm/36 nm. Die Energie beträgt 3,505 keV/Kanal.

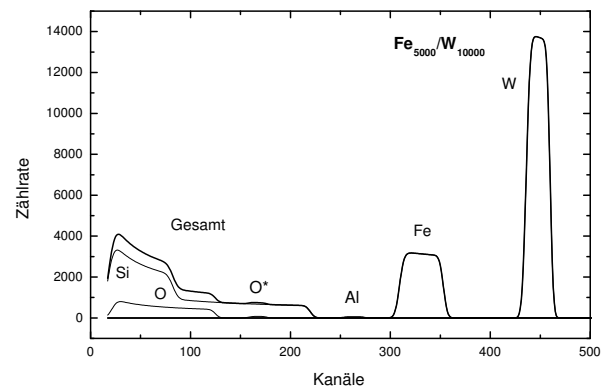


Abbildung 9.7: Fe5000/W10000 mit der Dicke von 125 nm/52,9 nm. Die Energie betrug 3,505 keV/Kanal.

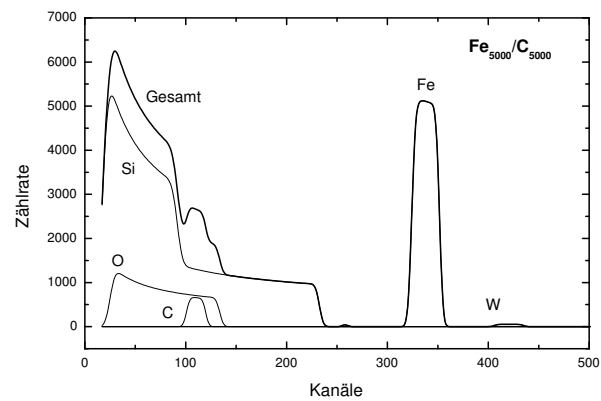


Abbildung 9.8: Fe5000/C5000-Schicht. Die Dicke des Eisens ist 78 nm und des Kohlenstoffes 130 nm. Die Energie beträgt 3,505 keV/Kanal.

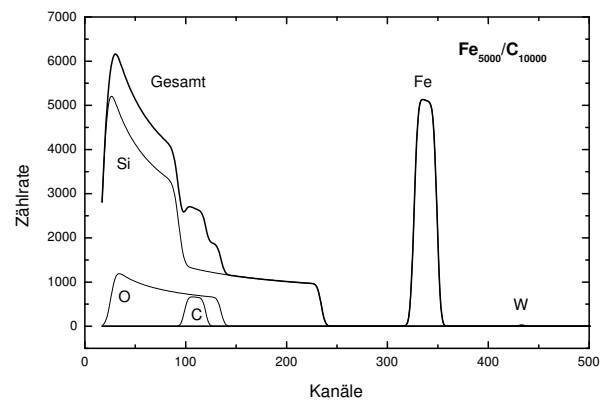


Abbildung 9.9: Fe5000/C10000-Schicht. Die umgerechnete Dicke des Eisens ist 65 nm und des Kohlenstoffes 144 nm. Die Energie beträgt 3,505 keV/Kanal.

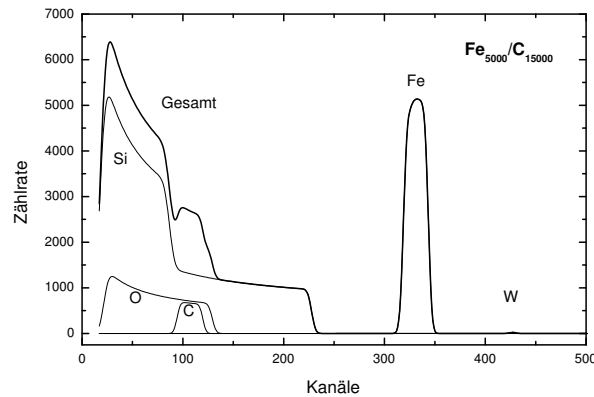


Abbildung 9.10: Fe5000/C15000 Schicht. Die umgerechnete Dicke des Eisens ist 68 nm und des Kohlenstoffs 176 nm. Die Energie beträgt 3,505 keV/Kanal.

In Abb. 9.9 und Abb. 9.10 werden die Spektren der Fe5000/C10000- und der Fe5000/C15000-Probe gezeigt, bei denen jeweils ein zusätzliches Signal von Wolfram zu sehen ist. Nach der Signalform und der Elementanalyse nach der Tiefe wurde festgestellt, dass sich zwischen Eisen- und Kohlenstoffschicht beider Doppelschichten eine Wolframverunreinigung befindet.

Abb. 9.11 und 9.12 stellen die Spektren der Fe10000/C5000- und Fe15000/C5000-Proben dar. Hierbei sind gut getrennt nacheinander abgeschiedene Schichten ohne Verunreinigung zu beobachten.

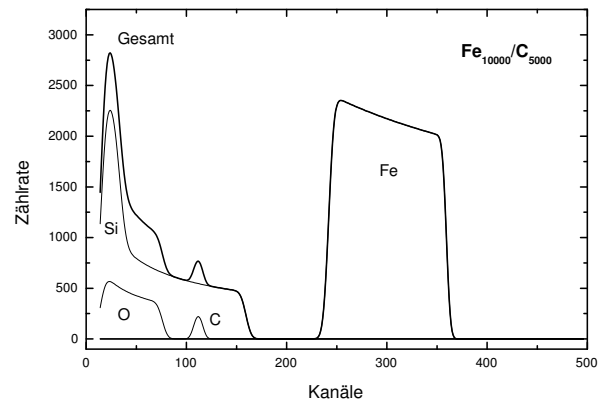


Abbildung 9.11: Fe10000/C5000 mit der Dicke von jeweils 330 nm/63 nm. Die Energie beträgt 3,522 keV/Kanal.

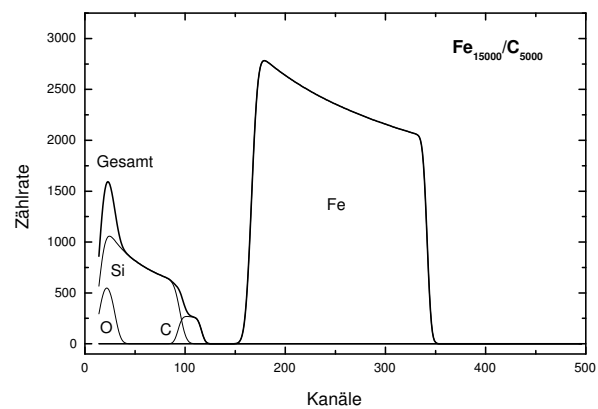


Abbildung 9.12: Fe15000/C5000 mit der Dicke von jeweils 483 nm/161 nm. Die Energie beträgt 3,521 keV/Kanal.

Tabelle 9.1: C5000-Schicht mit der Dicke von 72 nm. Aus der von der gemessenen Tiefe abhängigen Zusammensetzung vorhandener Elemente wird das Verhältniss Si/SiO₂/C deutlich.

Tiefe (Atome/Fläche) [10 ¹⁵ /cm ²]	Element- zusammensetz.		
	¹⁴ Si	⁸ O	⁶ C
800,0	0	0	1
6500,0	1	2	0
10000,0	1	0	0

Tabelle 9.2: W5000 mit der Dicke von 25 nm. Nach den Ergebnissen wird die Probenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe Si/SiO₂/W wiedergegeben.

Tiefe (Atome/Fläche) [10 ¹⁵ /cm ²]	Element- zusammensetz.		
	⁸ O	¹⁴ Si	⁷⁴ W
155,0	0	0	1
6500,0	2	1	0
10000,0	0	1	0

Tabelle 9.3: Fe10000 mit der Dicke von 236 nm. Nach den Ergebnissen wird die Probenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe Si/SiO₂/Fe deutlich.

Tiefe (Atome/Fläche) (10 ¹⁵ /cm ²)	Element- Zusammensetz.		
	¹⁴ Si	⁸ O	²⁶ Fe
2000,0	0	0	1
6500,0	1	2	0
10000,0	1	0	0

Tabelle 9.4: Fe15000 mit der Dicke von 453 nm. Nach den Ergebnissen wird die Probenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe Si/SiO₂/Fe deutlich.

Tiefe (Atome/Fläche) (10 ¹⁵ /cm ²)	Element- Zusammensetz.		
	¹⁴ Si	⁸ O	²⁶ Fe
3850,0	0	0	1
6500,0	1	2	0
10000,0	1	0	0

Tabelle 9.5: Fe5000/W2500 mit der Dicke von jeweils 88,5 nm/3,64 nm. Nach den Ergebnissen wird die Probenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe Si/SiO₂/Fe(Si)/W,Si,O deutlich.

Tiefe (Atome/Fläche) (10 ¹⁵ /cm ²)	Element- Zusammensetz.			
	⁸ O	¹⁴ Si	²⁶ Fe	⁷⁴ W
50,0	1	1	0	1
770,0	0	2	120	1
6500,0	2	1	0	0
10000,0	0	1	0	0

Tabelle 9.6: Fe5000/W5000 mit der Dicke von jeweils 78,9 nm/35,7 nm. Nach den Ergebnissen wird die Probenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe Si/SiO₂/Fe/W deutlich.

Tiefe (Atome/Fläche) (10 ¹⁵ /cm ²)	Element- Zusammensetz.			
	⁸ O	¹⁴ Si	²⁶ Fe	⁷⁴ W
225,0	0	0	0	1
670,0	0	0	1	0
6500,0	2	1	0	0
10000,0	0	1	0	0

Tabelle 9.7: Fe5000/W10000 mit der Dicke von 125 nm/52,9 nm. Das Spektrum weist einen 6.6 %igen Aluminiumanteil in der Wolframschicht auf. Nach den Ergebnissen wird die Probenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe Si/SiO₂/Fe/W(Al,O) deutlich.

Tiefe (Atome/Fläche) (10 ¹⁵ /cm ²)	Elemente- Zusammensetzung				
	⁸ O	¹⁴ Si	²⁶ Fe	⁷⁴ W	¹³ Al
500,0	4	0	0	10	1
1060,0	0	0	1	0	0
6500,0	2	1	0	0	0
10000,0	0	1	0	0	0

Tabelle 9.8: Fe5000/C5000-Schicht. Die Dicke des Eisens ist 77,6 nm und des Kohlenstoffes 130 nm. In der Eisenschicht wurden 0,13 % Wolframanteil nachgewiesen. Nach den Ergebnissen wird die Probenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe Si/SiO₂/Fe(W)/(Si)/C deutlich.

Tiefe (Atome/Fläche) (10 ¹⁵ /cm ²)	Element- Zusammensetz.				
	⁸ O	¹⁴ Si	⁶ C	²⁶ Fe	⁷⁴ W
1450,0	0	0	1	0	0
5,0	0	1	0	0	0
660,0	0	0	0	750	1
6500,0	2	1	0	0	0
6500,0	0	1	0	0	0

Tabelle 9.9: Fe5000/C10000-Schicht. Die umgerechnete Dicke des Eisenteils ist 64,8 nm und des Kohlenstoffteils ist 144 nm. Außerdem ist ein lokalisierter Wolframanteil als Verunreinigung mit der Dicke von 16 pm nachgewiesen. Nach den Ergebnissen wird die Probenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe Si/SiO₂/Fe/(W)/C deutlich.

Tiefe (Atome/Fläche) (10 ¹⁵ /cm ²)	Element- Zusammensetz.				
	⁸ O	¹⁴ Si	⁶ C	²⁶ Fe	⁷⁴ W
1610,0	0	0	1	0	0
0,1	0	0	0	0	1
550,0	0	0	0	1	0
6500,0	2	1	0	0	0
10000,0	0	1	0	0	0

Tabelle 9.10: Fe15000/C5000 mit der Dicke von jeweils 483 nm/161 nm. Nach den Ergebnissen wird die Probenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe Si/SiO₂/Fe/C deutlich.

Tiefe (Atome/Fläche) (10 ¹⁵ /cm ²)	Element- Zusammensetz.			
	¹⁴ Si	⁸ O	⁶ C	²⁶ Fe
1800,0	0	0	1	0
4100,0	0	0	0	1
6500,0	1	2	0	0
10000,0	1	0	0	0

Tabelle 9.11: Fe5000/C15000 Schicht. Die umgerechnete Dicke des Eisens ist 68,3 nm und des Kohlenstoffs ist 176 nm. Außerdem ist eine lokalisierte Wolframanteil als Verunreinigung mit der Dicke von 16 pm nachgewiesen. Nach den Ergebnissen wird die Probenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe Si/SiO₂/Fe/(W)/C deutlich.

Tiefe (Atome/Fläche) (10 ¹⁵ /cm ²)	Element- Zusammensetzung.				
	⁸ O	¹⁴ Si	⁶ C	²⁶ Fe	⁷⁴ W
1960,0	0	0	1	0	0
0,1	0	0	0	0	1
580,0	0	0	0	1	0
6500,0	2	1	0	0	0
10000,0	0	1	0	0	0

Tabelle 9.12: Fe10000/C5000 mit der Dicke von jeweils 330 nm/62,7 nm. Nach den Ergebnissen wird die Probenzusammensetzung in Abhängigkeit von der Tiefe Si/SiO₂/Fe/C deutlich.

Tiefe (Atome/Fläche) (10 ¹⁵ /cm ²)	Element- Zusammensetzung.			
	¹⁴ Si	⁸ O	⁶ C	²⁶ Fe
700,0	0	0	1	0
2800,0	0	0	0	1
6500,0	1	2	0	0
10000,0	1	0	0	0

9.2 Ergebnisse der Ramanspektroskopie

In dieser Arbeit wurden die zwei Elemente Eisen und Kohlenstoff durch unterschiedliche Oberflächenbeschichtungstechniken hergestellt, die jeweils mit Hilfe der Raman-Spektroskopie charakterisiert wurden.

9.2.1 Ramanspektren von Eisenschichten

Bei Eisen unterschied sich das Beschichtungsquellenmaterial von seiner Qualität nicht. Es wurde Eisen mit einer Reinheit von $> 99,9\%$ für beide PVD-Methoden (Aufdampfen und CVAD) verwendet. Man kann davon ausgehen, dass die Schichten unter sehr guten Vakuumbedingungen Ultrahochvakuum (UHV) wenig Verunreinigungen aus der Luft- und Pumpenumgebung enthalten. Beim Druck von 2×10^{-8} mbar ist das Konzentrationsverhältnis $c_{Besch}/c_{O_2, N_2}$ vom Beschichtungsmaterial zum Restgas der Luft (Sauerstoff und Stickstoff) extrem groß. Das bedeutet, dass die Beschichtungsrate im Vergleich zu der Stoßzahl der Restgase mit dem Substrat viel größer ist, und somit reine Schichten hergestellt werden können. Aus dem Grund wird die Bildung einer natürlichen Eisenoxidschicht auf blankem Eisen ausgeschlossen. Es wird ein jeweils idealer Fall für die Doppelschichten Fe/C und Fe/W realisiert, welche nur durch CVAD präpariert wurden, nämlich ein eisenoxidfreies Interface zwischen zwei Elementschichten. Die aufgenommenen Raman-Spektren der Eisenschichten, hergestellt durch CVAD-Verfahren und Aufdampfen, sind im Folgenden dargestellt. Das erste Spektrum ist vom Aufdampfeisen (Abb. 9.13). Die Signalordnung ist im Diagramm gekennzeichnet. Festgestellt wurde, dass zwei Eisenoxide auf der Eisenfilmoberfläche gebildet wurden, welche durch Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen wurden. So zeigt sich für aufgedampfte, passivierte Eisenfilme die Existenz von zwei- und dreiwertigem Eisen in der Passivschicht [76, 77]. Außerdem enthält die Schicht Verunreinigungen von amorphem Kohlenstoff bei 1586 cm^{-1} , welche vermutlich auf Verunreinigungen durch Pumpenöl zurückzuführen sind. Die Abb. 9.14 zeigt das Ramanspektrum der Eisen/Kohlenstoff-Doppelschicht hergestellt durch den CVAD Prozess. Die eingezeichneten Signale von a bis h sind charak-

teristische Signale von Hämatit Fe_2O_3 . Es wird ebenso ein sehr schwaches Signal von Magnetit Fe_3O_4 bei 660 cm^{-1} beobachtet. Das schmale Signal zwischen d und e ist vom Silizium-Substratträger. Die Anwesenheit des Eisenoxids ist auf den ersten Blick verwirrend, da das Interface, die Zwischenzone von Eisen und Kohlenstoff, welche durch den CVAD Prozess im Ultrahochvakuum (UHV) hergestellt wurde, frei von einer Oxidschicht ist. Nach einiger Zeit des Abkühlens, nachdem die Beschichtung fertig durchgeführt wurde, wurde die Apparatur belüftet und die durch Schichtfehler in der a-Kohlenstoffschicht unbedeckt gebliebene Eisenoberfläche kommt wieder in Kontakt mit dem Luftsauerstoff. Es bildet sich eine natürliche Eisenoxidschicht in den Schichtfehlern. Möglich ist hierbei auch, dass sich nach beendeter Eisenabscheidung der Sauerstoff an die Eisenoberfläche legt. Diese Oxidschicht ist sicher wesentlich dünner als natürliches, an Luft gewachsenes Oxid. Die Passivierung ist eine natürliche Eigenschaft des Eisens und es bilden sich Oberflächenoxide je nach Bedingungen mit Dicken von 1-100 nm [79]. Als Referenzinformation sind die Ramanspektren von Hämatit Fe_2O_3 und Magnetit Fe_3O_4 im Anhang dargestellt, die aus der Spektren-Datenbank [88] stammen.

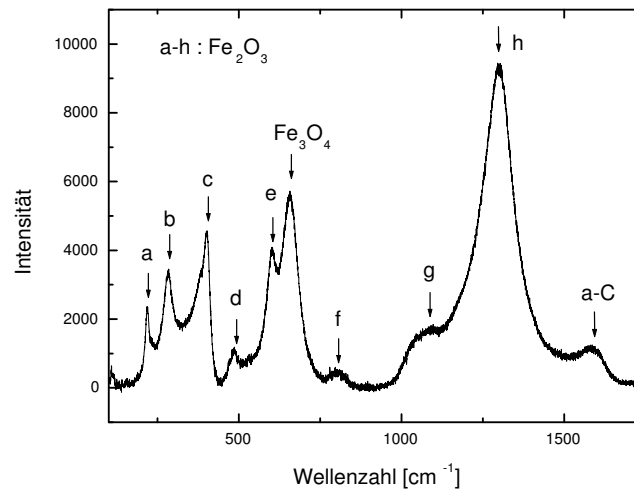


Abbildung 9.13: Raman-Spektrum der Reineisenschicht hergestellt durch einen Aufdampfprozess. Zu beobachten sind die Signale von Hämatit Fe_2O_3 , Magnetit Fe_3O_4 und a-Kohlenstoff.

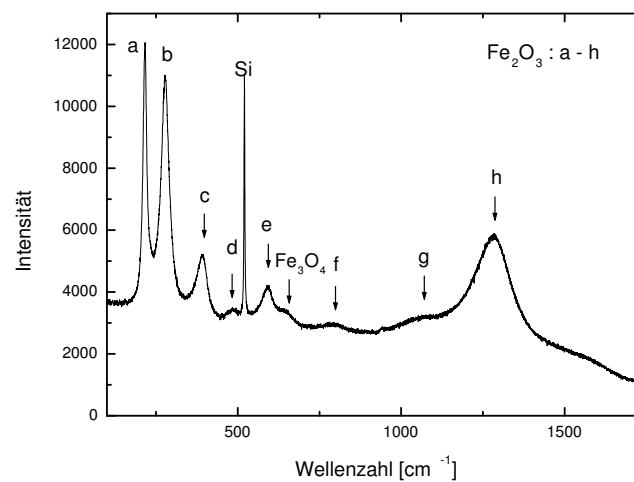


Abbildung 9.14: Raman-Spektrum einer CVAD-Eisen-/Kohlenstoffschicht. Bei den gekennzeichneten Signalen von a bis h handelt es sich um Hämatit Fe_2O_3 . Das Signal vom amorphen Kohlenstoff bei einer Wellenzahl um 1500 cm^{-1} und das Signal von Magnetit sind sehr schwach ausgeprägt.

9.2.2 Ramanspektren von a-C

Bei verschiedenen amorphen Kohlenstoffen ist die Ramanspektroskopie eine sehr bedeutende Analyse­methode für die Strukturinformation. Bei den Ramanspektren des mikrokristallinen Graphits wurden zwei Signale im sichtbaren Wellenlängenbereich bei 1575 cm^{-1} und 1355 cm^{-1} beobachtet [78]. Das Signal bei ca. 1575 cm^{-1} nennt man G-Signal (G für Graphit) und das zweite bei ca. 1350 cm^{-1} D-Signal (D für Disorder Bond Angle). Wie der Name schon sagt, ist das G-Signal charakteristisch bei Graphit und das D-Signal bei ungeordnetem Graphit. Die beiden Signale stammen von sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatomen, die sich aber nach unterschiedlichen Schwingungsmoden polarisieren. Der G-Modus ist eine relative gegenseitige Streckung von je zwei sp^2 -C-Atomen und der D-Modus ist eine nach außen gerichtete Expansionsbewegung im Zentrum eines Hexagonalringes (s. Abb.9.15).

Die Charakterisierung der Ramanspektren des amorphen Kohlenstoffs wird an-

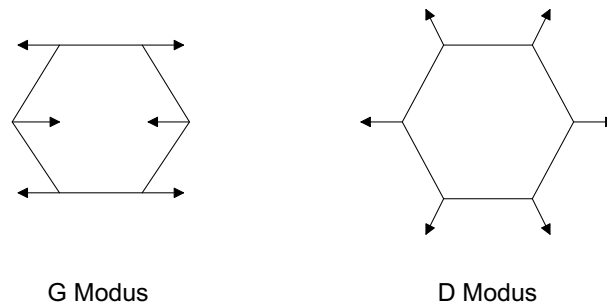


Abbildung 9.15: Zwei unterschiedliche Schwingungen vom sp^2 -hybridisierten Kohlenstoff von Graphit, die D- und G-Signale verursachen. Der G-Modus deutet die relativ gegenseitige Schwingung von zwei C-Atomen und der D-Modus die nach außen gerichtete Schwingung des Hexagonalringes [22] an.

hand des Signals des Graphits und des ungeordneten Graphits diskutiert. In Abb. 9.16 wird das gemessene und dekonvolutierte Raman-Spektrum einer mit bisagstütztem Sputtern hergestellten a-Kohlenstoffs­schicht dargestellt. Man beobachtet dabei ein für amorphen Kohlenstoff typisches Spektrum, das ein breites Signal mit einem Maximum bei 1490 cm^{-1} aufweist. Mit Hilfe eines Auswer-

tungsprogramms des Labram Spektrometers der Firma Jobin Yvon konnten die überlappenden D- und G-Signale mit Gauss-Lorenz-Mischfunktionen wiedergegeben werden, wobei zuvor der Untergrund des Spektrums eliminiert wurde. Das intensivere und schmalere G-Signal liegt bei $1522,6 \text{ cm}^{-1}$ und das niedrigere und breitere D-Signal liegt bei $1366,3 \text{ cm}^{-1}$. Vergleicht man die Integrale beider Signale, dann sind sie von vergleichbarer Größenordnung.

$$I_D \approx I_G$$

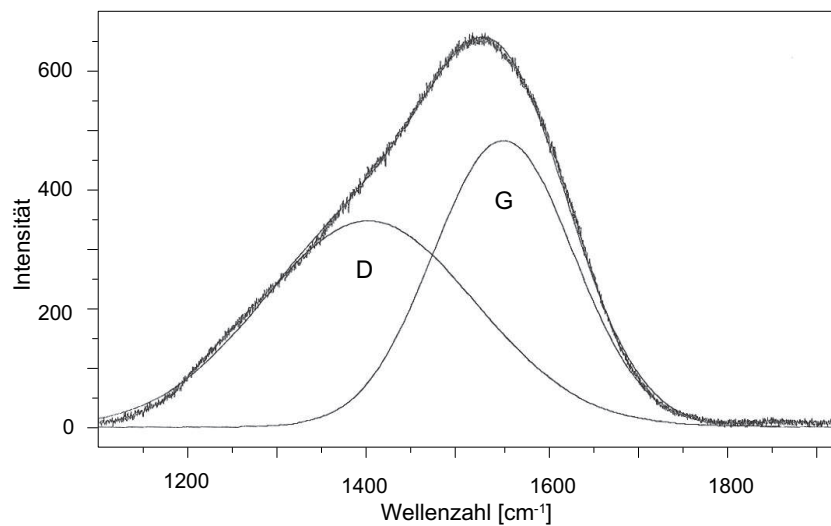


Abbildung 9.16: Das Ramanspektrum der durch Sputtern hergestellten a-C-Schicht. Man beobachtet ein breites Signal mit einem Maximum bei 1490 cm^{-1} , was mit sich stark überlappenden D- ($1366,3 \text{ cm}^{-1}$) und G-Signalen ($1522,6 \text{ cm}^{-1}$) beschrieben werden kann.

In der Abb. 9.17 ist das Ramanspektrum der durch CVAD hergestellten a-Kohlenstoffschicht wiedergegeben. Hierbei bemerkt man den Unterschied des Signals gegenüber dem gesputterten a-C, wobei hier ein sehr breites Signal mit zwei Maxima bei etwa 1352 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} beobachtet wird. Außerdem zeigt die Peak-Analyse, dass sich unter dem Signal drei weitere Signale überlappt haben.

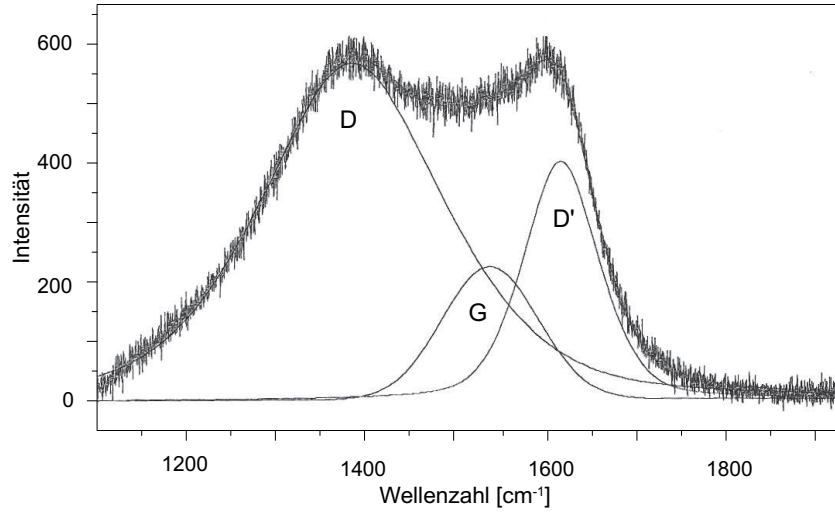


Abbildung 9.17: Das Ramanspektrum der durch CVAD hergestellten a-C-Schicht. Man beobachtet ein breites Signal mit zwei Maxima bei 1352 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} , wobei darunter sich überlappende D- ($1351,3\text{ cm}^{-1}$), G- ($1511,2\text{ cm}^{-1}$) und D'-Signale zu beobachten sind.

Hier sieht man ein deutlich intensiveres D-Signal ($1351,3\text{ cm}^{-1}$), ein am wenigsten intensives aber breitestes G-Signal ($1511,2\text{ cm}^{-1}$) und den etwas höherliegenden als D' ($1511,2\text{ cm}^{-1}$) bezeichneten Peak. D- und D'-Signal gehören zum D-Anteil. Der D'-Peak entsteht abhängig von der Beschichtungsmethode und den Bedingungen. Wenn man die Integrale der zwei unterschiedlichen Signale vergleicht, dann ist das Integral des D-Anteils viel größer als das Integral des G-Signals:

$$I_D > I_G$$

Es ist bekannt, dass ein zusätzliches D'-Signal abhängig von der angewendeten Wellenlänge bei der Ramanspektroskopie beobachtet wird. Vidano et al. untersuchten die Ramanspektren von einem durch Kompressionstempern hergestellten und durch Argonionenstrahlung beschädigten HOPG (hochorientierter pyrolytischer Graphit) [80]. Mit der Wellenlänge von 488 nm bei der ramanspektroskopischen Untersuchung beobachteten sie außer dem D-Signal bei 1360 cm^{-1} noch ein zusätzliches Signal D' bei 1620 cm^{-1} und ein Signal der zweiten Ordnung D'' bei $\sim 2950\text{ cm}^{-1}$ [80]. Nach Mc Culloch et al. wurde das Ramanspektrum

von einem durch FCVAD (Filtered Cathodic Vacuum Arc Deposition) präparierten TAC (tetraedrischer amorpher Kohlenstoff) untersucht. Dabei fand man eine Abhängigkeit des a-Kohlenstoff-Signals von den Effekten einer 200 keV Xe Ionenbestrahlung [81]. Dabei wurde die Aufspaltung des Signales, das einem typischen Signal eines a-Kohlenstoffs entspricht, beobachtet.

Nach den Ergebnissen konnte gezeigt werden, dass beide angewendeten Verfahren (CVAD und Sputtern) amorphe Kohlenstoffe liefern. Dabei unterschieden sich die beiden amorphen Kohlenstoffe so von ihrer Modifikation, dass das Sputter-a-Kohlenstoff-Gemisch D- und G-Signale zu gleichen Anteilen lieferte. Dagegen zeigte der CVAD-a-Kohlenstoff einen dominanten Anteil des D-Signals und damit einen deutlich geringeren Ordnungsgrad als der Sputter-a-Kohlenstoff. Wahrscheinlich ist der höhere Ionisierungsgrad beim CVAD gegenüber dem beim Sputtern die Ursache für die höher ungeordnete Modifikation der Kohlenstoffschicht.

9.3 Die Daten der Messproben

In Tabelle 9.13 werden alle gemessenen Proben mit deren Herstellungsmethode und die durch RBS, Schwingquarz und Dektak-Profilometer bestimmten Dicken zusammen aufgeführt. Dabei werden die durch Sputtern hergestellten Proben mit der Beschichtungsdauer und die mit CVAD hergestellten Proben mit der ausgelösten Lichtbogenpulsezahl bezeichnet.

Es ist an dieser Stelle auf zwei Besonderheiten hinzuweisen: es wurden die Anwesenheit der Eisen-Wolfram-Legierungen in Fe5000/C5000 und der Wolfram-Aluminium-Legierung in Fe5000/W10000 nachgewiesen. Der Einfluss dieses gebildeten Legierungsanteils machte sich bei den elektrochemischen Messungen bemerkbar. Vor allem die Eisenschicht der Probe Fe5000/C5000 wies eine niedrigere Korrosionsgeschwindigkeit als bei anderen CVAD-Eisen-Wolframschichten auf. Dagegen wurde bei der Probe Fe5000/W10000 kein auffälliger Unterschied in der elektrochemischen Messung beobachtet. Vermutlich übt der Legierungsanteil der Schutzschicht keinen beträchtlichen Einfluss auf die elektrochemische Korrosion der Eisenschicht aus. Bei Durchsicht der Ergebnisse ist auffällig, dass

trotz gleicher Anzahl der Lichtbogenpulse die Schichtdicken nicht reproduzierbar abgeschieden wurden. Es treten bei den vorliegenden Proben Abweichungen bis zu ca. 60 % auf.

Tabelle 9.13: Eine tabellarische Zusammenfassung der hergestellten Proben mit dem ermittelten Schichtdicken. Bei den Proben enthält die mit * markierte Schicht einen Anteil einer Verunreinigung von Wolfram und die mit ** markierte Schicht eine von Aluminium.

Beschichtungstechnik	Probe	Dicke[nm]	Messmethode
Aufdampfen	Eisen	600	Schwingquarz (SQ)
Sputtern	a-C (2h)	21	Dektak (DT)
Sputtern	a-C (4h)	49	Dektak (DT)
Aufdamp./Sputt.	Fe/a-C(2h)	600/21	SQ/DT
Aufdamp./Sputt.	Fe/a-C(4h)	600/49	SQ/DT
Aufdamp./Sputt.	Fe/a-C(6h)	600/66	SQ/DT
CVAD	C5000	72	RBS
CVAD	W5000	25	RBS
CVAD	Fe10000	236	RBS
CVAD	Fe15000	453	RBS
CVAD	Fe5000*/C5000	78/130	RBS
CVAD	Fe5000/C10000	65/144	RBS
CVAD	Fe5000/C15000	68/176	RBS
CVAD	Fe10000/C5000	330/63	RBS
CVAD	Fe15000/C5000	483/161	RBS
CVAD	Fe5000/W2500	89/4	RBS
CVAD	Fe5000/W5000	79/36	RBS
CVAD	Fe5000/W10000**	125/53	RBS

Kapitel 10

Modellierung der Korrosionsverläufe dünner Schichten

Die Porosität dünner Schichten wird als der Zugang des Korrosionsmediums zum korrodierende Grundmaterial an bestimmten Stellen verstanden, und aus der Summe aller vorhandenen Schichtfehler gebildet [3]. Sie ist wichtige Größe für Korrosionseigenschaften eines beschichteten Systems und ist durch Schichtwachstum bedingt. Trotz bisheriger Untersuchungen über schichtfehlerbedingte Korrosion konnte die Porosität aber nicht gemessen werden. In dieser Arbeit wurde versucht, über Modellierung einen Ansatz für die Porositätsmessung zu finden. In diesem Kapitel wird ein Modell über den Korrosionsverlauf dünner Metallschichten mit und ohne eine Korrosionsschutzschicht vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde. Diese Modellvorstellung basiert auf dem vom Wachstumsprozess abhängigen Schichtzustand, Oberflächenzustand, der Filmdichte und vor allem der geometrischen Lage der Schichtfehler in der Schutzschicht.

Dabei werden zwei Fälle des Modellsystems betrachtet: eine gleichmäßig abgeschiedene Metallschicht und eine gleichartige Metallschicht mit korrosionsinertter Schutzbeschichtung. Im Folgenden werden diese beiden Modellannahmen detailliert beschrieben.

10.1 Korrosionsverlauf eines Metallfilms

Das Modellsystem besteht aus einer korrodierenden Metallschicht, die auf einem reaktionsinerten Substrat abgeschieden ist. Es beschreibt den idealen Fall, dass die Schicht eine ideale Schicht ist, die ohne Kontamination des Substrat abgeschieden und in allen Bereichen gleichmäßig dicht ist und kein kolumnares Wachstum und inneren Stress aufweist. Diese ideale Schicht korrodiert unter solch idealen Bedingungen, dass die Korrosionsreaktion mit einer konstanten Geschwindigkeit k über die gesamte Oberfläche verläuft (gleichmäßige Korrosion) und die Gesamtoberfläche der Schicht während eines Korrosionsvorganges konstant bleibt, solange die Schicht auf dem Substrat vorhanden ist.

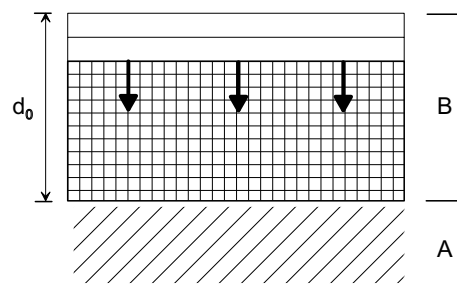


Abbildung 10.1: Schematische Darstellung des Modellsystems einer korrodierenden Metallschicht (B) mit einer Dicke von d_0 auf einem inerten Substrat (A). Hier verläuft der Korrosionsvorgang gleichmäßig in Richtung der Pfeile, wobei die Schichtoberfläche konstant bleibt.

Befindet sich diese Metallschicht in der korrosiven Umgebung, beginnt die Schicht ab dem Zeitpunkt $t > 0$ zu korrodieren. Die Schichtdicke verringert sich während des Korrosionsverlaufs. Dennoch ist die korrodierende Metalloberfläche konstant. Ab einem gewissen Zeitpunkt ist der ganze Film vollständig korrodiert. In Abb.10.1 ist diese gleichmäßig korrodierende Schicht mit einer konstanten Oberfläche schematisch dargestellt. Gl. 10.1 verdeutlicht die Oberflächenveränderung $A(t)$ des Metallfilms während des Korrosionsvorgangs für die Zeit $0 \leq t < d_0/k$, wenn die Schicht noch auf dem Substrat existiert und für $t \geq d_0/k$, in der die

Schicht ganz aufgelöst ist. Dabei ist k die Korrosionsgeschwindigkeit, d_0 die Dicke der Metallschicht und $t = d_0/k$ der Zeitpunkt, an dem keine Schicht mehr vorhanden ist.

$$A(t) = \text{Konst.} \quad \text{für} \quad 0 \leq t < d_0/k \quad (10.1)$$

$$A(t) = 0 \quad \text{für} \quad t \geq d_0/k \quad (10.2)$$

Diese Aussage nach Gl. 10.1 und 10.2 dient als Grundvoraussetzung für den nächsten Modellfall einer Doppelschicht, bestehend aus einer Metallschicht und einer Korrosionsschutzschicht.

10.2 Korrosionsverlauf einer Doppelschicht

Unter dem Korrosionsverlauf einer Doppelschicht wird hier der einer Doppelschicht, bestehend aus einer korrodierenden Metallschicht, die mit einer inerten Schutzschicht bedeckt ist, verstanden. Im idealen Fall ist eine solche Doppelschicht korrosionsinert, wenn die inerte Schutzschicht fehlerfrei auf der Metallschicht abgeschieden ist. Wenn die Schutzschicht jedoch fehlerhaft ist, geschieht eine Korrosionsreaktion der Metallschicht an den Schichtfehlern der Schutzschicht, wo die Metallschicht nicht bedeckt ist und kein Schutz vor der Korrosionsumgebung gewährleistet ist. Nun werden die Randbedingungen für das Modell benannt: Es wird vorausgesetzt, dass der auf dem Metallfilm abgeschiedene Schutzfilm unter den gegebenen Korrosionsbedingungen inert ist und nur der darunterliegende Metallfilm korrodiert. Zweitens sollen die Schichtfehler groß genug sein, damit der Elektrolyt und das Korrosionsprodukt ohne Hindernisse gut transportiert werden können. Andere Arten des Transports des Korrosionsprodukts oder des Elektrolyts, wie einfache Diffusionseffekte durch kleine Kanäle in der Schicht, werden aus Gründen der Vereinfachung ausgeschlossen. Der Korrosionsangriff wird als gleichmäßiger Korrosionsangriff mit einer konstanten Geschwindigkeit auf jeden Oberflächenpunkt, der durch Schichtfehler des Schutzfilmes zur Korrosionsumgebung frei gelegt ist, angenommen (s. 10.2). Außerdem wird vorausgesetzt, dass zwischen der Schutz- und der Metallschicht kein Inter-

face existiert, das die Auflösungsreaktion verhindern oder verzögern kann, oder in anderer Art und Weise die Korrosionsgeschwindigkeit beeinflusst.

Die Schichtfehler, die die Korrosion der beschichteten Metallschicht verursachen, werden in zwei Arten eingeteilt. Abb. 10.2 zeigt das Schema dieses vereinfachten Modellsystems, wobei beide Schichtfehler zylinderförmig gebildet sind. Die eine Art ist der Fehler, der nur in dem Korrosionsschutzfilm vorhanden ist. Dieser Fehler wird als Defekttyp 1 bezeichnet. Die zweite ist vom Substrat durch Metall- und Schutzschicht durchgängig und wird als Defekttyp 2 bezeichnet.

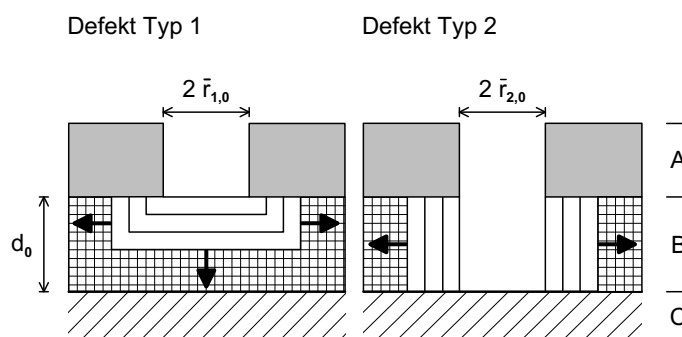


Abbildung 10.2: Darstellung des Modellsystems einer sandwichartigen Doppelschicht. Eine Metallschicht B mit der Dicke d_0 ist auf einem inerten Substrat C abgeschieden, worauf ein Korrosionsschutzfilm A mit der Dicke d abgeschieden ist. Zwei zylinderförmige Defekttypen 1 und 2 sind wiedergegeben, mit deren Radien $\bar{r}_{1,0}$ und $\bar{r}_{2,0}$ der oberen kreisförmigen Grundfläche.

Der erste Defekttyp stellt einen Schichtfehler dar, der während des Beschichtungsprozesses der Schutzschicht vom Schichtwachstum bedingt entstanden ist. Der zweite Defekttyp stellt einen Schichtfehler dar, der durch den Oberflächenzustand des Substrats vor dem Beschichtungsverfahren verursacht ist, z.B. Kontamination auf der Substratoberfläche durch Mikropartikel. Die beiden Schichtfehler werden zylinderförmig beschrieben mit dem Radius $\bar{r}_{1,0}$ und $\bar{r}_{2,0}$ der jeweiligen kreisförmigen Grundfläche. Dabei sind d und d_0 die Dicke des Korrosionsschutzfilmes bzw. des Metallfilmes und $h(t)$ die zeitabhängige Höhe der Metallschicht

beim Defekttyp 1. Durch die Pfeile wird die Richtung des Korrosionsverlaufes veranschaulicht.

Unter der Annahme, dass die Korrosion mit einer konstanten Reaktionsgeschwindigkeit k verläuft, kann man den Korrosionsverlauf des Metallsubstrates durch die Veränderung der korrodierenden zylinderförmigen Metalloberfläche beschreiben, deren Anfangsgröße und -verlauf von der Geometrie gegebener Schichtfehlerarten abhängt. Die zylinderförmige Oberfläche verändert sich zeitabhängig mit der konstanten Korrosionsrate k und den Anfangsradien $\bar{r}_{1,0}$ und $\bar{r}_{2,0}$. Ebenso verändern sich die zeitabhängige Größe der Radien $\bar{r}_1(t)$ und $\bar{r}_2(t)$, und die Höhe $h(t)$ des Schichtfehlers beim Defekttyp 1 wie folgt, wobei $\bar{r}_{1,0}$ und $\bar{r}_{2,0}$ die mittleren Radiengroen der vorhandenen Schichtfehler des Defekttypes 1 und 2 beschreiben. Die Zeitabhängigkeit der Höhe und der Radien der Schichtfehler lautet:

$$\bar{r}_i(t) = \bar{r}_{i,0} + kt \quad (10.3)$$

$$h(t) = kt \quad (10.4)$$

Die Funktion der Oberfläche $A(t)$ der korrodierenden Metallschicht ist gegeben durch den Oberflächenbereich $A_1(t)$ und die Anzahl N_1 für den Defekttyp 1 und $A_2(t)$ und N_2 für den Defekttyp 2. Die Veränderung der gesamten Oberfläche für zylindrische Geometrie nimmt folgende Ausdrücke an:

$$A_1(t) = N_1[2\pi\bar{r}_1(t) + \pi\bar{r}_1^2(t)], \quad \text{für} \quad 0 \leq t < \frac{d_0}{k} \quad (10.5)$$

$$A_1(t) = N_1 2\pi\bar{r}_1(t)d_0, \quad \text{für} \quad t \geq \frac{d_0}{k} \quad (10.6)$$

$$A_2(t) = N_2 2\pi\bar{r}_2(t)d_0, \quad \text{für} \quad t \geq 0 \quad (10.7)$$

Ein praxisrelevanter Fall wird sein, dass beide Schichtfehlertypen vorhanden sind. Daher kann der gesamte korrodierende Bereich durch die Summe der Oberflächen $A_1(t)$ und $A_2(t)$ beschrieben werden.

$$A(t) = A_1(t) + A_2(t) \quad (10.8)$$

Die obige Überlegung gilt nur für den Fall, dass die korrodierenden Bereiche unabhängig voneinander d.h. isoliert wachsen. In Realität werden die Korrosionsstellen ab einem gewissen Zeitpunkt zusammenwachsen und anschließend als

größere Einheiten weiterwachsen. Dieses Phänomen hängt von der Korrosionsrate, der Distanz der Schichtfehler untereinander und der Schichtfehlervertiefungszustände ab. Unter den gegebenen Voraussetzungen sagt das Modell einen quadratischen Anstieg der dem Korrosionsmedium exponierten Metalloberfläche für Zeiten kleiner $\frac{d_0}{k}$ voraus, was mit Gl.10.5 beschrieben wird und für Zeiten größer oder gleich $\frac{d_0}{k}$ einen linearen Zuwachs, was über Gl. 10.6 gegeben ist. Dabei ist zu bemerken, dass das Oberflächenwachstum vom Defekttyp 1 für $t \geq \frac{d_0}{k}$ in die gleiche Wachstumsform wie vom Defekttyp 2 übergeht. Das Wachstum der linearen Zunahme des korrodierenden Bereiches der Defekttyps 2 ist in Gl. 10.7 wiedergegeben. Die ganze Zeit überlagern sich das Wachstum des Defekttyps 1 mit dem Wachstum des Defekttyps 2, was Gleichung 10.8 ausdrückt.

Fügt man die Gleichungen 10.4 und 10.3 in die Gl. 10.5, 10.6 und 10.7 ein, dann kann die Gl. 10.8 folgendermaßen umgeschrieben werden. Diese Umformulierung erfolgt unter Verwendung der Fitparameter a bis e, die physikalische und chemische Zusammenhänge von 10.10 bis 10.21 beinhalten.

$$A(t) = \begin{cases} a + bt + ct^2 & \text{für } 0 \leq t < \frac{d_0}{k}, \\ d + et & \text{für } t \geq \frac{d_0}{k} \end{cases} \quad (10.9)$$

Dabei sind:

$$a = \pi(N_1\bar{r}_{1,0}^2 + 2N_2d_0\bar{r}_{2,0}) \quad (10.10)$$

$$b = 2\pi k(2N_1\bar{r}_{1,0} + N_2d_0) \quad (10.11)$$

$$c = 3\pi k^2 N_1 \quad (10.12)$$

$$d = N_1 2\pi\bar{r}_{1,0}d_0 + N_2 2\pi\bar{r}_{2,0}d_0 \quad (10.13)$$

$$e = (N_1 + N_2)2\pi d_0 k \quad (10.14)$$

$$t' = \frac{d_0}{k} \quad (10.15)$$

10.2.1 Die Bestimmung der relativen Schichtfehleranzahl

Wenn man Korrosionsverläufe zweier Systeme z.B. System a und System b, die aus gleichen Materialien bestehen und mit gleichen Beschichtungsverfahren hergestellt sind, mit unterschiedlicher Schichtdicken vergleicht, lassen sich die Schichtfehlerinformationen der Schichten durch die zeitlichen Verläufe von $A(t)$ beider Systeme graphisch darstellen. Fittet man die quadratische und lineare Zunahme der $A(t)$ -Funktion durch die Ermittlung der Steigung im linearen Bereich, kann das Produkt der gesamten Schichtfehlerzahl und der Korrosionsgeschwindigkeit nach Gl. 10.18 errechnet werden. Die erste Ableitung der Funktion 10.9 nach der Zeit t zeigt:

$$\frac{dA(t)}{dt} = \begin{cases} b + 2ct & \text{für } 0 \leq t < \frac{d_0}{k}, \\ e & \text{für } t \geq \frac{d_0}{k} \end{cases} \quad (10.16)$$

Für die Zeit $t \geq \frac{d_0}{k}$ gilt:

$$\frac{dA(t)}{dt} = e = (N_1 + N_2)2\pi d_0 k \quad (10.17)$$

$$= 2\pi N k d_0 \quad (10.18)$$

$$\text{mit } N = N_1 + N_2$$

Wenn das korrodierende Metallsubstrat sich um das gleiche Material im gleichen Probensystem handelt, dann kann man annehmen, dass die Korrosionsreaktionen elektrochemisch mit der gleichen Geschwindigkeit verlaufen. So kann k für die gleiche Metallsubstratschicht mit gleichartigem Schutzfilm als identisch angesehen werden. Vergleicht man die Steigung des linearen $A(t)$ -Bereiches einer Doppelschicht aus gleichem Metall- und Schutzfilm in unterschiedlichem Dickenverhältnis untereinander mit einer durch Dickenbestimmung bekannten Metallschichtdicke d_0 und gleicher aber unbekannter Korrosionsrate k , so erhält man das Verhältnis der gesamten Schichtfehleranzahl.

$$\frac{\dot{A}_a(t)}{\dot{A}_b(t)} = \frac{N_a \cdot k \cdot d_{a,0}}{N_b \cdot k \cdot d_{b,0}} \quad (10.19)$$

Es ist daher eine relative Bestimmung des unbekannten Wertes $N = N_1 + N_2$ bei einem Modellsystem, das aus gleichen Beschichtungsmaterialien besteht, möglich.

10.2.2 Bestimmung der absoluten Schichtfehlergröße, -anzahl und der Korrosionsgeschwindigkeit

Trägt man die Funktion 10.9 graphisch gegen t auf, dann erhält man das in Abb. 10.3 dargestellte Funktionsdiagramm. Es ist auf dem Diagramm als dick gezeichnete Kurve $A(t) = a + bt + ct^2$ und die Gerade $A(t) = d + et$ zu sehen. Es ist eine Funktion, in der die $A(t)$ -Werte bis t' quadratisch und nach t' linear zunehmen. Beim Punkt $t' = \frac{d_0}{k}$ ist nach dem gegenwärtigen Modell eine Unstetigkeit vorhanden. Es ist der Zeitpunkt, bei dem die Tiefe der korrodierenden Oberfläche

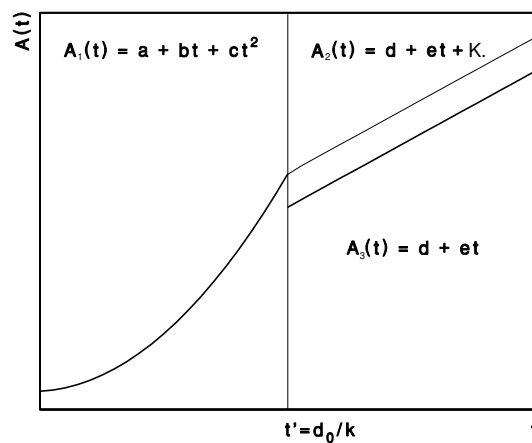


Abbildung 10.3: Die grafische Darstellung der zeitabhängigen Funktion $A(t)$. Die als dickere Linien gezeichneten Funktionen sind die Funktionen nach der Modellvorstellung mit Gl. 10.9 gegen t . Hier existiert eine Unstetigkeit bei $t' = \frac{d_0}{k}$. t gilt nur für gewisse Zeit, solange die korrodierenden Metalloberflächen unabhängig voneinander wachsen. Die dünnere Gerade nach der Zeit t' ist die Funktion für die Stetigkeit der gesamten Funktion, um t' zu ermitteln.

des Defekttypes 1 die Dicke d_0 der Metallschicht erreicht hat und praktisch in den Oberflächenwachstumsmodus mit Defekttyp 2 übergeht. Richtigerweise muss deshalb Gl. 10.9 folgendermaßen korrigiert werden, damit der Punkt $t = \frac{d_0}{k}$ in der Funktion nicht vorhanden ist.

$$A(t) = \begin{cases} a + bt + ct^2 & \text{für } 0 \leq t < \frac{d_0}{k}, \\ d + et & \text{für } t > \frac{d_0}{k} \end{cases} \quad (10.20)$$

Betrachtet man diesen entscheidenden Zeitpunkt t' , so ist dies der Zeitpunkt, bei dem kt die Metallschichtdicke d_0 erreicht hat und daher gleich d_0/k ist. Ermittelt man den Punkt t' , dann kann man aus dem bekannten Wert der Anfangsdicke des Metallsubstrates die Korrosionsgeschwindigkeit k errechnen. t' wäre problemlos ermittelbar, wenn die Funktion stetig wäre. Um dies zu ermöglichen, bedient man sich eines mathematischen Tricks und fügt eine Konstante ein, die für die Stetigkeit der Funktion sorgt. Hier wird die Gerade in den Teil von der Zeit $\frac{d_0}{k} < t$ mit der für die Stetigkeit benötigte Konstante $K = N_1\pi(r_{1,0}^- + d_0)^2$ addiert. t' berechnet sich, wenn $A_1(t')$ mit $A_3(t')$ gleich gesetzt wird, zu:

$$a + bt' + ct'^2 = d + et' + N_1\pi(r_{1,0}^- + d_0)^2 \quad (10.21)$$

Man erhält schließlich unter Einbeziehen von Gl.10.12 und $t' = \frac{d_0}{k}$:

$$N_1 = \frac{c}{3\pi k^2} = \frac{ct'^2}{3\pi d_0^2} \quad (10.22)$$

Die Schichtfehlerzahl N_2 des Defekttypes 2 berechnet sich mit Hilfe von Gl. 10.14 und 10.22 wie folgt:

$$N_2 = \frac{e}{2\pi d_0 k} - N_1 = \frac{et'}{2\pi d_0^2} - \frac{ct'^2}{3\pi d_0^2} \quad (10.23)$$

Analog kann $\bar{r}_{1,0}$ auch aus der Gl.10.11 ermittelt werden.

$$\bar{r}_{1,0} = \frac{(b/2\pi k) - N_2 d_0}{2N_1} = \frac{3d_0(b - e)t' + 2d_0 ct'^2}{4ct'^2} \quad (10.24)$$

Nun ergibt sich die Konstante K zu:

$$K = N_1\pi(\bar{r}_{1,0} + d_0)^2 = \frac{3(b - e)^2}{16c} + \frac{3(b - e)}{4}t' + \frac{3c}{4}t'^2 \quad (10.25)$$

Gl. 10.21 kann schließlich wie folgt formuliert werden:

$$\begin{aligned} a + bt' + ct'^2 &= d + et' + N_1\pi(r_{\bar{r},0} + d_0)^2 \\ &= d + et' + \frac{3(b-e)^2}{16c} + \frac{3(b-e)}{4}t' + \frac{3c}{4}t'^2 \end{aligned} \quad (10.26)$$

Durch Umformen von t' erhält man:

$$\frac{c}{4}t'^2 + \frac{(b-e)}{4}t' + a - d - \frac{3(b-e)^2}{16c} = 0 \quad (10.27)$$

Woraus sich schließlich zu t' ergibt:

$$t'_{1,2} = -\frac{(b-e)}{2c} \pm \sqrt{\left\{\frac{(b-e)}{2c}\right\}^2 - \left\{\frac{4(a-d)}{c} - \frac{3(b-e)^2}{4c^2}\right\}} \quad (10.28)$$

Prinzipiell sind aus Gl. 10.28 zwei t' berechenbar, jedoch ist lediglich ein t' physikalisch sinnvoll, nämlich $t' > 0$.

Aus den bisher gesamten Modellvorstellungen lassen sich somit aus dem Verlauf $A(t)$ der korrodierenden Oberfläche bei einem Doppelschichtaufbau, die für die Porosität des Systems bestimmende Größe mit berechnetem t' aus den Gl. 10.10 - 10.14 wie folgt ermitteln

$$k = \frac{d_0}{t'} \quad (10.29)$$

$$N_1 = \frac{c}{3\pi k^2} \quad (10.30)$$

$$N_2 = \frac{e}{2\pi d_0 k} - N_1 \quad (10.31)$$

$$\bar{r}_{1,0} = \frac{(b/2\pi k) - N_2 d_0}{2N_1} \quad (10.32)$$

$$\bar{r}_{2,0} = \frac{(a/\pi - N_1 \bar{r}_{1,0}^2)}{2N_2 d_0} \quad (10.33)$$

Kapitel 11

Korrosionsverläufe dünner Schichten

Für die elektrochemischen Korrosionsmessungen müssen zuerst optimale Messbedingungen gewährleistet werden, bei denen das korrodierende Material gleichmäßig korrodiert und die Korrosionsstellen unabhängig voneinander wachsen. Dafür wurden durch die drei unterschiedlichen PVD-Verfahren wie Aufdampfen, Sputtern und koaxiale Vakuum-Lichtbogen-Verdampfungstechnik hergestellten Mono- und Doppelschichten potentiodynamisch und potentiostatisch untersucht. Die potentiodynamischen Messungen (zyklovoltammetrische Messungen), die zwischen $-1 V_{SCE}$ und $1 V_{SCE}$ zyklisch mit einer Potentialdurchlaufgeschwindigkeit von 10 mV/s bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, sollten Auskunft über die im untersuchten Bereich ablaufenden elektrochemischen Prozesse geben. Sie ermöglichten dabei auch einen direkten Vergleich unter gegebenen Bedingungen über die elektrochemischen Prozesse zwischen Filmen aus verschiedenen Materialien und zwischen Schichten, die aus gleichen Materialien, aber durch unterschiedliche Beschichtungsverfahren hergestellt worden waren. Die potentiostatischen Messungen liegen bei Eisenmonoschichten und allen Doppelschichten, Eisen/ α -Kohlenstoff- und Eisen/Wolfram-Systemen, vor. Je nach den elektrochemischen Eigenschaften der Probenmaterialien wurden die Messungen bei -360 mV_{SCE} , -440 mV_{SCE} oder -555 mV_{SCE} in einer Acetatpufferlösung von pH 5,6

oder 6,75 bei variablen Messdauern von 0,05 s bis 8000 s durchgeführt. Bei den Messungen können Stromänderungen, die durch die Eisenauflösung verursacht werden, gegen die Messzeit aufgenommen werden.

11.1 Potentiodynamische Messungen

Die aufgenommenen Zyklovoltammogramme liefern die gesamten Informationen über die bei den jeweiligen Potentialen ablaufenden elektrochemischen Prozesse im vorgegebenen Potentialfenster. Sie ergeben somit einen Überblick über die elektrochemischen Eigenschaften der vorliegenden Beschichtungen.

11.1.1 Elektrochemische Korrosion an Eisenfilmen

Unter den präparierten Probenmaterialien ist Eisen das elektrochemisch korrodierende Substrat. Es wurden drei unterschiedliche Arten von Eisenproben vorbereitet. Dies sind neben Vollmaterial-Eisen als Referenzprobe dünne Eisenfilme auf Si/SiO₂-Substraten, die mit dem gleichen Vollmaterial-Eisen als Quelle für CVAD und Aufdampfen beschichtet wurden. In raman-spektroskopischen Untersuchungen konnte man den Reinheitsunterschied zwischen diesen beiden Eisenschichten beobachten, wobei ein deutliches Kohlenstoffsignal für Aufdampfeisen nachgewiesen wurde. Es ist interessant zu erfahren, ob dieser Unterschied in elektrochemischer Korrosion zwischen zwei Eisenschichten ebenso beobachtet werden kann. In Abb. 11.1 sind die Voltammogramme des Vollmaterial-Eisens, CVAD-Eisens und Aufdampf-Eisens dargestellt. Die Messungen wurden in einem Acetatpuffer-elektrolyt von pH 5.6 mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von +10 mV/s durchgeführt. Man beobachtet die freien Korrosionspotentiale (E_{kor}) bei -735 mV_{SCE}, -700 mV_{SCE} und -677 mV_{SCE} nach der Reihenfolge Aufdampf-Eisen, Vollmaterial-Eisen und CVAD-Eisen. Die kritische Stromdichte I_{krit} beobachtet man nach der gleichen Probenreihenfolge -340 mV_{SCE}, -355 mV_{SCE} und -353 mV_{SCE}. Die freien Korrosionspotentiale des Vollmaterial-Eisens und CVAD-Eisens liegen sehr dicht beieinander, wogegen die Kurve des Aufdampf-Eisens kathodisch verschoben liegt. Die Reihenfolge der E_{kor} -, I_{krit} -Werte und die Rest-

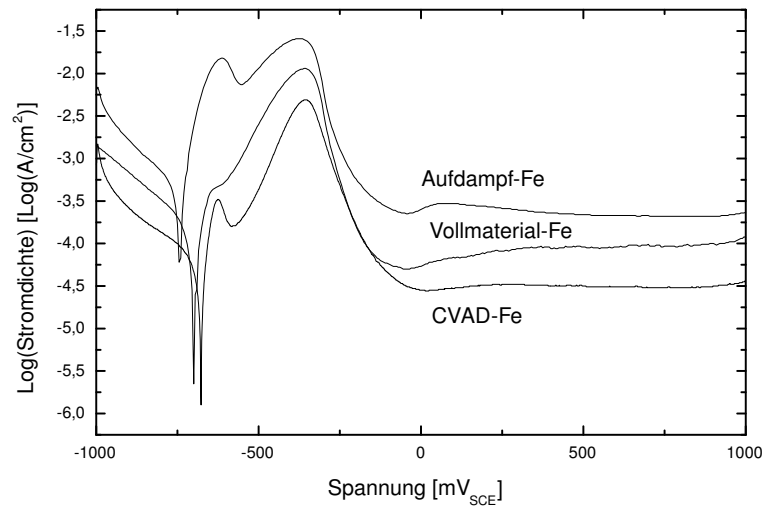


Abbildung 11.1: Vergleich der Zyklovoltammogramme von Eisen-Vollmaterial, das als Beschichtungstarget für die Eisenschicht-Herstellung verwendet wurde, durch CVAD abgeschiedener Eisen- und aufgedampfter Eisenfilm mit der Vorschubgeschwindigkeit 10 mV/s bei pH 5,6.

stromdichte der Eisenauflösung im Passivierungsbereich spiegeln die Reihenfolge des edlen Charakters wieder. Am edelsten verhält sich die CVAD-Eisenschicht wegen der anodischsten E_{korrr} , der niedrigsten I_{krit} und niedrigsten Reststromdichte im Passivierungsbereich. Die zweite edlere Probe ist das Vollmaterial-Eisen und die dritte das Aufdampf-Eisen.

Es ist bemerkenswert, dass die mit dem Quellenmaterial mit gleicher Reinheit hergestellten Schichten durch unterschiedliche Beschichtungsmethoden und -bedingungen sich elektrochemisch deutlich unterschiedlich verhalten. Dieser Unterschied wird auf die Verunreinigung durch Kohlenstoff beim aufgedampften Eisen zurückgeführt, was mit dem Vakuumzustand des Verfahrens erklärt werden kann. Es wird vermutet, dass der Kohlenstoff in der Eisenschicht als edleres Material mit einem höheren Standardpotential ein Lokalelement mit dem umgebenden Eisen bildet und kontaktkorrosionsartig die Eisenauflösung beschleunigt.

pH-Abhängigkeit des aufgedampften Eisenfilms

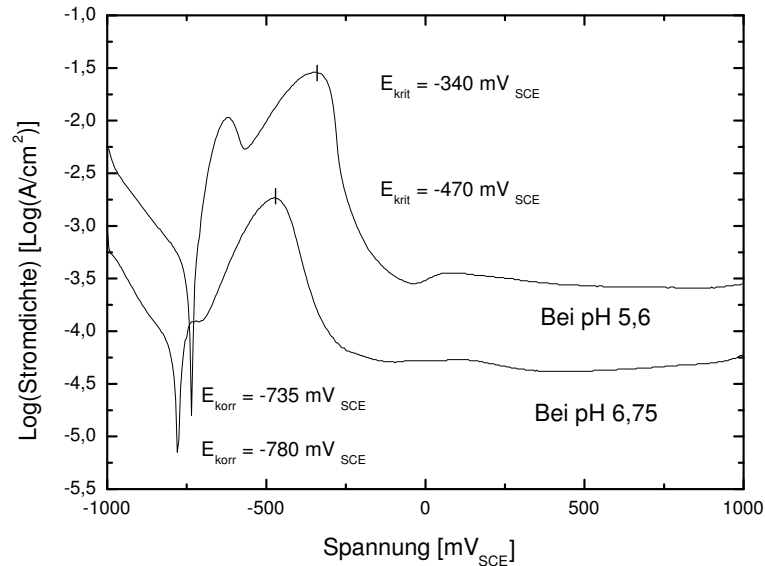


Abbildung 11.2: Zyklovoltammogramme von aufgedampften Eisenfilmen bei unterschiedlichen pH-Werten der Elektrolytlösung, wobei E_{korr} und I_{krit} des Eisens bei pH 6,75 -780 mV, bei -470 mV und pH 5,6 jeweils -735 mV und -340 mV betragen.

Hierbei wurde der pH-Wert bei den potentiodynamischen Messungen von 5,6 auf 6,75 erhöht. Die Messergebnisse sind in Abb. 11.2 wiedergegeben. Hier wird gezeigt, dass die kritische Stromdichte bei einem erhöhten pH-Wert von 6,75 mehr als eine Größenordnung zurückgeht. Die freien Korrosionspotentiale liegen 45 mV auseinander, die E_{krit} sind bei pH 6,75 um 130 mV kathodisch verschoben. Das Potential bei der Voraktivierung ist bei pH 6,75 ebenso kathodisch verschoben, und dessen Größe verkleinerte sich mit zunehmendem pH-Wert. Ähnliche Tendenzen wurden auch in der Literatur beschrieben [59, 60]. Bei diesem Versuch konnte verdeutlicht werden, dass der pH-Wert ein effektives Mittel ist, die Korrosionsgeschwindigkeit zu variieren ohne den Korrosionsmechanismus zu ändern. Beide a-Kohlenstoffe wurden mit potentiodynamischen Messungen bei pH 5,6 und mit der Potentialvorschubsgeschwindigkeit von 10 mV/s untersucht und die

Ergebnisse verglichen.

11.1.2 Elektrochemische Eigenschaften amorpher Kohlenstoffe

Durch CVAD und Sputtern hergestellte amorphe Kohlenstoffschichten zeigen in Ramanspektren unterschiedliche Strukturen. Die aufgenommenen Zyklovoltam-

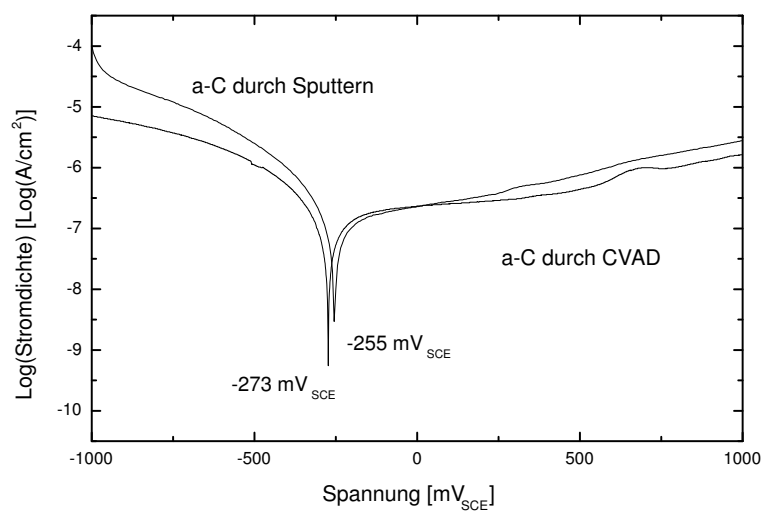


Abbildung 11.3: Voltammogramme von durch CVAD und Sputtern hergestelltem a-Kohlenstoff. Sie wurden in einem Acetatpuffer von pH 5,6 mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von +10 mV/s aufgenommen.

mogramme sind in Abb. 11.3 dargestellt. Man beobachtet dabei einen fast identischen Kurvenverlauf. Der CVAD-a-C zeigt ein um 16 mV niedrigeres freies Korrosionspotential als der Sputter-a-C, der eine höhere kathodische Stromdichte liefert.

pH-Abhängigkeit des gesputterten amorphen Kohlenstoffs

Der durch Sputtern abgeschiedene amorphe Kohlenstoff wurde wie bei aufgedampften Eisenfilmen in Elektrolyten verschiedener pH-Werte von 5,6 und 6,75

zyklovoltammetrisch untersucht. Die Messergebnisse sind in Abb. 11.4 gezeigt, wobei man zwei Kurven mit fast identischem Verlauf beobachtet. In dem anodischen Summenstromdichteanteil zeigt die Kurve des pH-Wertes 5,6 eine höhere Stromdichte. Ansonsten wird eine anodische Verschiebung des freien Korrosionspotentials beim höheren pH-Wert 6,75 um 5 mV beobachtet.

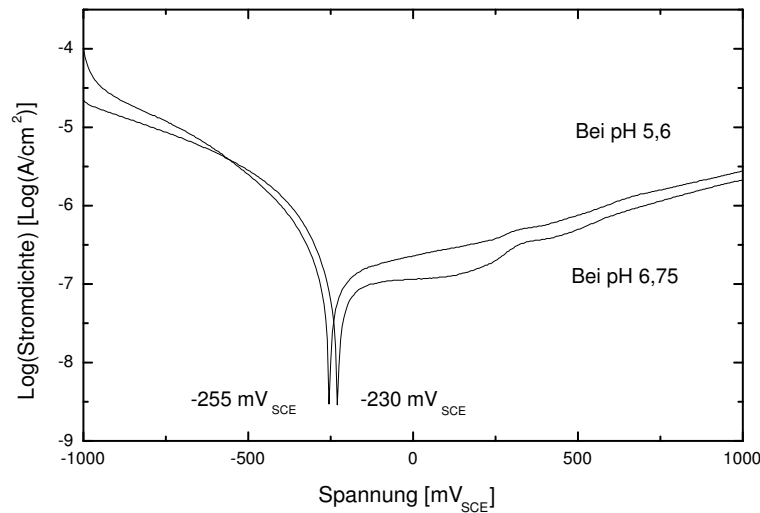


Abbildung 11.4: Zyklovoltammogramme von gesputtertem a-Kohlenstoff bei den pH-Werten 5,6 und 6,75 mit der Vorschubgeschwindigkeit von +10 mV/s. Die freien Korrosionspotentiale sind -255 mV bei pH 5,6 und -230 mV bei pH 6,75.

11.1.3 Vergleich von a-Kohlenstoff-, Wolfram- und Eisen-schichten

Die elektrochemischen Eigenschaften beschichteter Filme aus Eisen, Wolfram und a-Kohlenstoff werden verglichen. Es ist das Hauptziel dabei zu erfahren, wie das als korrodierendes Substrat dienende Eisen und die Schutzschicht sich elektrochemisch unter gleichen Messbedingungen trennt voneinander und zusammen verhalten.

Vergleich der durch CVAD hergestellten Schichten

Es wurden Voltammogramme des durch CVAD hergestellten Eisen- und Wolframfilms und amorphen Kohlenstoffs in Abb. 11.5 zusammengestellt, um einen Gesamtüberblick zu bekommen. Deutlich zu beobachten sind Unterschiede in

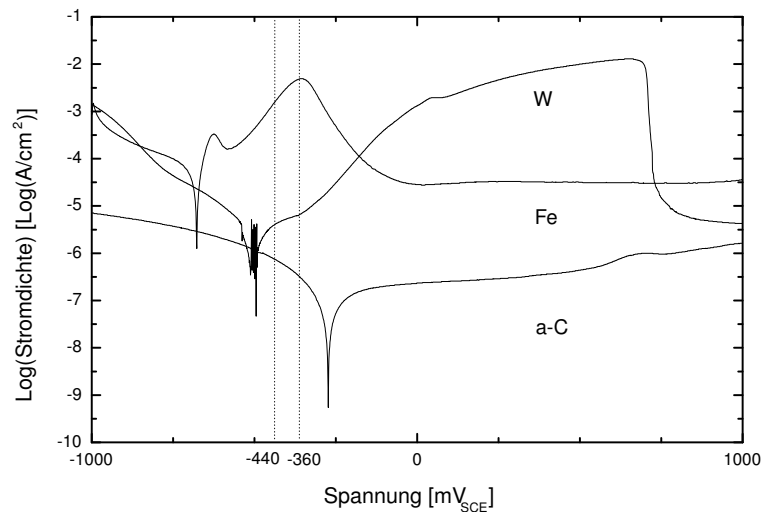


Abbildung 11.5: Zyklovoltammogramme der durch CVAD hergestellten a-Kohlenstoff-, Eisen- und Wolframschichten. Sie wurden in Acetatpuffer von pH 5.6 und mit einer Potentialvorschubgeschwindigkeit von +10 mV/s aufgenommen. Die E_{korrr} liegen jeweils für die Eisen-, Wolfram- und a-Kohlenstoffschicht bei -678 mV, -495 mV und -273 mV.

den freien Korrosionspotentialen der Eisen- bzw. Wolframschicht und des amorphen Kohlenstoffs. Sie betragen jeweils beim a-Kohlenstoff -273 mV_{SCE}, beim Eisenfilm -678 mV_{SCE} und beim Wolframfilm -495 mV_{SCE}. Eisen und Wolfram zeigen typische Stromdichte-Spannungskurven von passivierbaren Metalle, wobei der Wolframfilm im Gegensatz zum Eisenfilm in der gegebenen Acetatpufferlösung mit einem pH Wert von 5,6 – also in nicht oxidierender, schwach saurer Lösung – nicht angegriffen wird. Innerhalb des Bereiches, wo Eisen als Substratmaterial unter den Korrosionsschutzschichten aktiv korrodiert (zwischen -678 und 356 mV_{SCE}) zeigt a-Kohlenstoff ein kathodisches Verhalten und Wolfram

ist in diesem Bereich sowohl kathodisch als auch anodisch. Um modellhafte Korrosionsbedingungen herzustellen, wurden nach Aufnahme der Voltammogramme zwei Arbeitspotentiale ausgewählt (-440 und -360 mV_{SCE}), bei denen sich die Deckschichten Wolfram und Kohlenstoff weitgehend korrosionsinert mit um 2 bis 3 Größenordnungen niedrigeren Stromdichten verhalten. Das Arbeitspotential -360 mV_{SCE} wurde ausgewählt, um möglichst nahe am Potential der kritischen Stromdichte der Eisenauflösung bei nahezu maximaler Eisenkorrosionsrate zu liegen. Als zweites Potential wurde -440 mV_{SCE} gewählt, um niedrigere Korrosionsgeschwindigkeiten zu gewährleisten.

Vergleich der aufgedampften Eisenschicht und des gesputterten a-Kohlenstoffs

Die Stromdichte-Spannungskurven der aufgedampften Eisenschicht und des gesputterten amorphen Kohlenstoffs sind in Abb. 11.6 zusammengestellt. Die gestrichelte Linie verdeutlicht das ausgewählte Potential für die potentiostatische Messung der aufgedampften Eisen- und gesputterten amorphen Kohlenstoff-Doppelschicht. Das Messpotential von -555 mV_{SCE} liegt im aktiv korrodierenden Bereich des Eisens, bei dem amorpher Kohlenstoff eine kathodische Stromdichte aufweist.

11.1.4 Elektrochemisches Verhalten von CVAD-Mono- und Doppelschichten

Das elektrochemische Verhalten der Monoschichten wurde in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben. Für das elektrische Verhalten von Doppelschichten stellt sich die Frage, ob deren elektrochemisches Verhalten sich getrennt oder als Summe der Einzelstromdichten darstellt oder ob zusätzliche elektrochemische Mechanismen als Folge des Kontaktes zweier Einzelschichten auftreten. Im Folgenden wird das elektrochemische Verhalten einer CVAD-hergestellten Eisen/a-Kohlenstoff-Doppelschicht mit dem Verhalten der Einzelschichten Eisen und a-Kohlenstoff verglichen. Eisen ist ein metallischer Leiter und a-Kohlenstoff

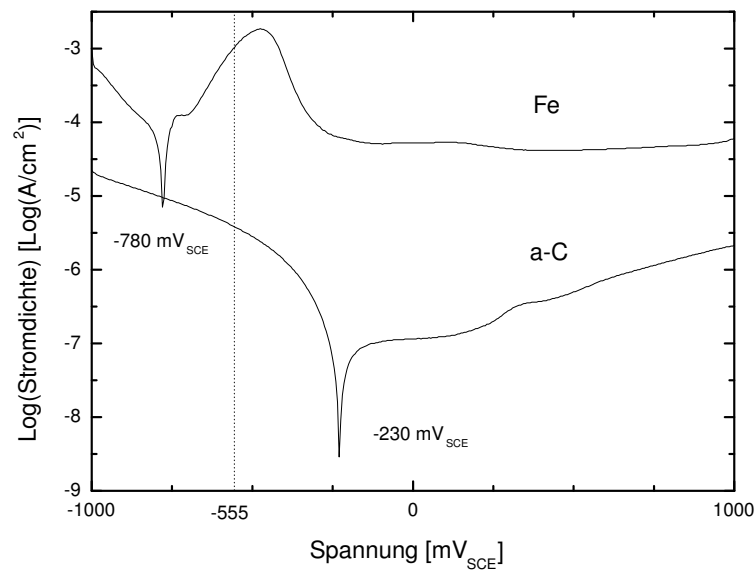


Abbildung 11.6: Voltammogramme der durch Aufdampfen hergestellten Eisenfilme und des durch Sputtern hergestellten amorphen Kohlenstoffs. Sie wurden im Acetatpuffer von pH 6,75 und mit einer Potentialvorschubsgeschwindigkeit von +10 mV/s aufgenommen.

besitzt Halbleitereigenschaften. Bei den in Abb.11.7 dargestellten Kurven handelt es sich bis auf der Kurve der Doppelschicht um die jeweils ersten Zyklen für jede Messprobe. Bei der Kurve der Fe/C-Doppelschicht handelt es sich um den dritten gemessenen Zyklus. Ein simuliertes Voltammogramm einer Eisen/a-Kohlenstoff-Doppelschicht ist für den Fall dargestellt, bei dem die zwei Schichten aus Eisen und die zwei Schichten aus Eisen und a-Kohlenstoff in direktem Kontakt sich elektrochemisch additiv verhalten. Die Stromdichtewerte dieser simulierten Kurve sind aus den Stromdichtewert der Eisen- und a-Kohlenstoffmonoschicht-Voltammogrammen mittels Linearkombination zusammengesetzt. Die in Abb.11.7 blau eingezeichnete Kurve ist die simulierte Kurve. Die Übereinstimmung dieser mit der Doppelschichtmeßkurve ist, über den gesamten Potentialbereich gesehen, sehr gut. Außerdem stellt die simulierte Kurve eine Linearkombination beider Messkurven der Eisen- und Kohlenstoffmonoschicht

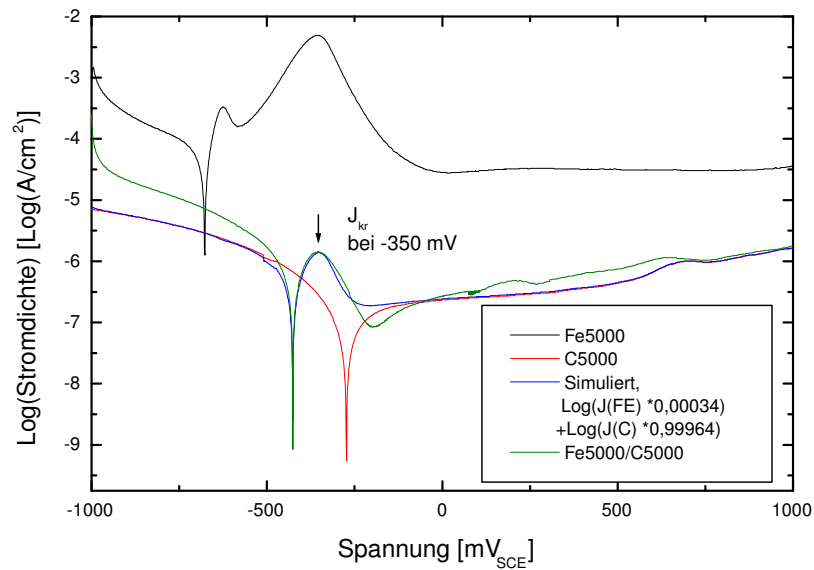


Abbildung 11.7: Zyklovoltammogramme der CVAD-Fe- bzw. -a-C-Monoschicht und der CVAD-Fe/a-C-Doppelschicht. Die Simulationskurve stellt eine Linearkombination der beiden Monoschichtmeßkurven bei einer angenommenen Porosität von 0,034 % der Kohlenstoff-Deckschichten dar. Die Messungen wurden bei pH 5,6 mit einer Potentialvorschubsgeschwindigkeit von +10 mV/s durchgeführt.

bei einer angenommenen Porosität von 0,034 % der Kohlenstoffdeckschicht dar. Größere Abweichungen treten beim Aktiv-Passiv-Übergang auf. Wesentlich wichtiger zu bemerken ist jedoch, dass bei der für die potentiostatische Messungen vorgesehenen Messpotentialen eine sehr gute Übereinstimmung vorliegt. Dies bedeutet, dass sich bei diesen Potentialen die Eisenbasisschicht und Kohlenstoffdeckschicht elektrochemisch praktisch unabhängig voneinander verhalten, also fast ideale Messbedingungen geschaffen sind.

11.2 Potentiostatische Messungen

Mit den vorangegangenen zykovoltammetrischen Versuchen wurde die Grundlage für die Messung der potentiostatischen Stromdichte gegen die Zeitmessung geschaffen. Das Ziel war es, elektrochemische Messbedingungen zu schaffen, bei denen die korrodierende Schicht gleichmäßig korrodiert, was durch die Wahl des Elektrolyten, des Messpotentials und der -zeit gewährleistet werden kann. Weiterhin sollten sich bei den Messpotentialen die Deckschichten inert verhalten, was ebenfalls erreicht wurde. Somit konnten Grundvoraussetzungen für die vorausgegangene Modellvorstellung in die Praxis umgesetzt werden, die es ermöglichen sollten, auszutesten, ob die Korrosionsprozesse der porösen Doppelschichtssysteme, wie in Kap. 10 vorgestellt, ebenso modellhaft verlaufen.

Bevor die potentiostatischen Messungen an Doppelschichten durchgeführt werden konnten, musste das für jede Probenserie als Grundmaterial verwendete Eisen unter gleichen Messbedingungen potentiostatisch untersucht werden, da die gleichmäßige Metallauflösung mit einer konstanten Korrosionsrate nach dem ersten Modell bei 10.1 für die weitere Aussage des zweiten Modellsystems bei 10.2 gewährleistet sein muss.

11.3 Bestimmung der relativen Schichtfehleranzahl

Für die Bestimmung der relativen Schichtfehleranzahl wurden Eisenschichten als Grundmaterial verwendet, welche durch zwei unterschiedliche Beschichtungsprozesse hergestellt wurden. Da deren jeweiliges Korrosionsbild nach den gemessenen Zykovoltammogrammen unterschiedlich ist, wurden das CVAD- und Aufdampf-Eisen und die Doppelschichten, die CVAD-Eisen und Aufdampf-Eisen als korrodiertes Substrat enthalten, bei verschiedenen Messbedingungen untersucht.

11.3.1 Durch CVAD hergestellte Doppelschichten

Bevor die Doppelbeschichtungen, die aus einer Eisenschicht und Schutzschicht bestehen, untersucht werden, muss das Korrosionsbild des Eisenmonofilmes ohne die Schutzbeschichtung geklärt werden.

Korrosionsverlauf des durch CVAD hergestellten Eisenmonofilms

Zuerst wurde die durch koaxiale Vakuum-Lichtbogen-Verdampfungstechnik (CVAD) hergestellte Eisenschicht, die als korrodierende Grundsicht dient, potentiostatisch bei einem Potential von -360 mV_{SCE} in Acetatpufferlösung von pH 5,6 gemessen. Das Messpotential wurde so gewählt, dass es möglichst nahe am Potential der kritischen Stromdichte des Eisen liegt (Abb. 11.5), um somit große Auflöseraten zu gewährleisten. Mit dieser Maßnahme lässt sich auch die Eisenkorrosion durch kleine Porositäten der korrosionsinerten Schutzschicht messen. Weiterhin wurde das Potential so ausgewählt, dass Kohlenstoff und Wolfram nur sehr geringe Ströme liefern und das Ergebniss minimal beeinflusst wird bzw. man deren Stromdichteanteil praktisch vernachlässigen kann.

Abb. 11.8 zeigt das Messergebniss des CVAD-Eisens gegen die Zeit aufgetragen bei einem Potential von -360 mV_{SCE} und bei pH 5,6. Gemessen wurden Ströme gegen die Messzeit. Die hier dargestellte Stromdichte wurde durch Dividieren durch die optische Oberfläche ermittelt. Die Bestimmung der optischen Oberfläche ist im experimentellen Teil näher beschrieben. Beobachtet wird hier zunächst eine kathodische Stromdichte bis etwa 5 s Messdauer mit einem anschließend sprunghaften Stromdichteanstieg. Zwischen 10 bis 30 s ist eine annähernd konstante anodische Stromdichte zu sehen, die schließlich sprunghaft auf $0,25 \text{ mA/cm}^2$ abfällt. Dass die Stromdichte im Anschluß nicht 0 mA/cm^2 beträgt, liegt am Aufbau der Messprobe, bei dem ein gewisser Anteil der Eisenschicht mit Lack abgedeckt ist und das Eisen nach der Korrosion des zum Elektrolyten direkt exponierten Eisens noch unter dem Lack herauskorrodiert. Der Auftritt der kathodischen Stromdichten beim Messbeginn kommt aller Wahrscheinlichkeit daher zustande, dass die Eisenschicht mit einer Passivoxidschicht belegt ist. Hier laufen beim gegebenen Potential zunächst vorwiegend kathodische Prozesse ab,

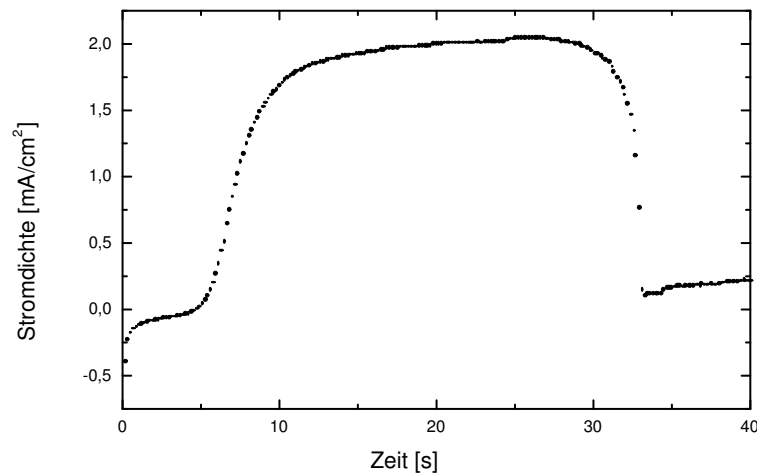


Abbildung 11.8: Potentiostatische Messung einer durch CVAD hergestellten Eisanschicht Fe5000 bei einem Potential von -360 mV_{SCE} und einem pH von 5,6. Die mittlere Stromdichte zwischen einer Messzeit von 10 bis 30 s beträgt $1,96 \pm 0,08 \text{ mA/cm}^2$.

bis schließlich die Eisenauflösung dominiert.

Durch die Ramanuntersuchungen wurde ermittelt, dass es sich bei dem Passivoxid überwiegend um Hämatit handelt. Es ist festzustellen, dass die kathodischen Prozesse später nach einer Zeit von 10 s abgeschlossen sind und sich die Eisanschicht weitergehend konstant auflöst. Über die nicht exakt konstante gemessene Stromdichte ist noch Folgendes zu bemerken: Es kann sich dahinter vermutlich zu einem großen Anteil eine zeitliche Veränderung der realen Eisenoberfläche verbergen, die aus Oberflächenrauheit und Porositäten und deren zeitlichen Veränderungen herrührt. Aus dem Grund kann davon ausgegangen werden, dass sich Eisen gleichmässig ab einem Zeitpunkt von etwa 10 s auflöst und Stromdichteveränderungen aus der zeitlichen Veränderung des realen Oberflächenzustandes resultieren.

Korrosionsverlauf von Doppelschichten mit CVAD-Eisen

Die durch die koaxiale Vakuum-Lichtbogen-Verdampfungstechnik hergestellten Fe/C- und Fe/W-Doppelschichten mit variierter Schutzschichtdicke wurden wie

die Eisenmonoschicht potentiostatisch bei dem Potential -360 mV_{SCE} in der Acetatpufferlösung bei pH 5,6 untersucht. Die Stromdichte-Zeit Kurven sind in Abb. 11.9 und 11.10 abgebildet.

Die aufgetragenen Stromdichten, die durch Dividieren der Messströme durch die

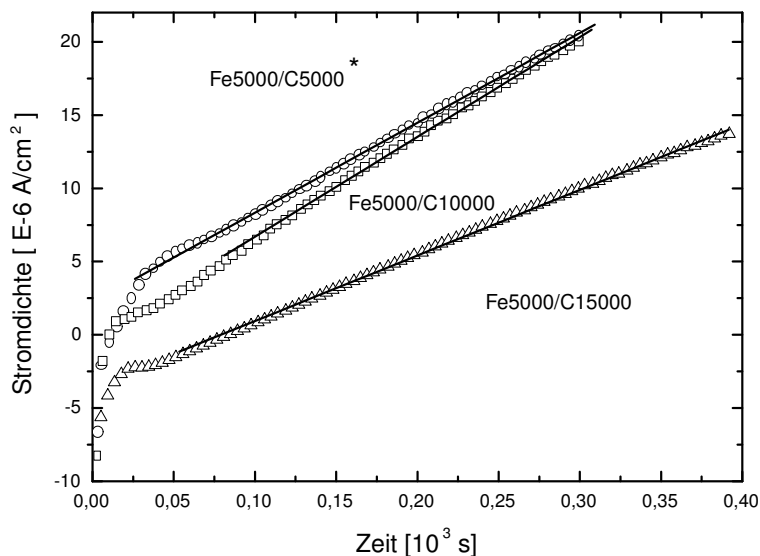


Abbildung 11.9: Potentiostatische Messung der durch CVAD hergestellten Eisen/a-Kohlenstoff-Messserie mit variiertem Kohlenstoff-Schutzschichtdicke bei -360 mV_{SCE} und pH 5,6.

dem Elektrolyten ausgesetzten optischen Probenoberfläche ermittelt wurden, zeigen u.a. alle diejenigen Effekte, die aus der Veränderungen der realen Eisenoberfläche resultieren. Neben den zu Messbeginn dominierenden kathodischen Prozessen wird das Stromdichteverhalten im Folgenden durch die Eisenkorrosion durch die Schichtfehler der Schutzschicht dominiert. Ein wesentlicher Punkt bei den gezeigten Stromdichte-Zeit-Kurven ist ein linearer Anstieg der Stromdichte gegen die Messdauer. Ein quadratischer Kurvenanstieg ist bei diesen Messbedingungen nicht zu beobachten.

Im Fall einer potentiostatischen Messung mit zeitlich unveränderlicher Probenoberfläche wird ein Stromabfall mit der Zeit direkt nach Messbeginn beobachtet.

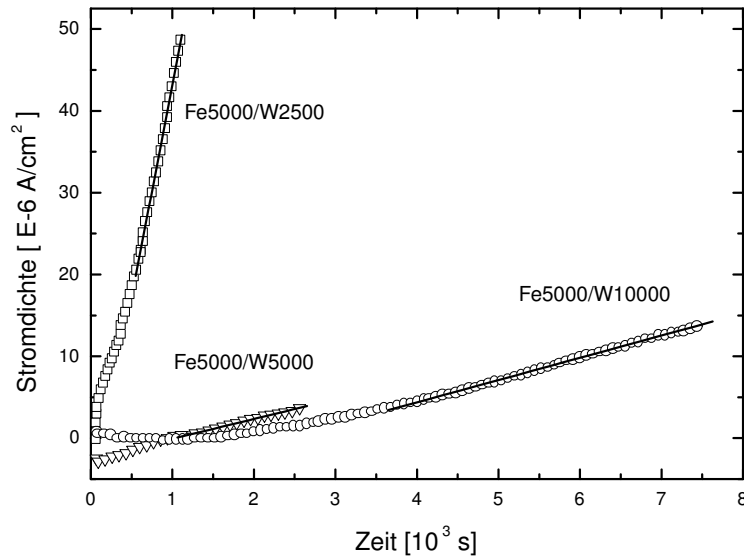


Abbildung 11.10: Potentiostatische Messung einer durch CVAD hergestellten Eisen/Wolfram-Messserie mit variierter Wolfram-Schutzschichtdicke bei -360 mV_{SCE} und pH 5,6

Dieser Effekt ist kinetisch bedingt und rührt vom Massentransport der Reaktanden an die Probenoberfläche her, der in der Regel diffusionskontrolliert ist [74]. Bei Abb. 11.9 und 11.10 wird ebenso ein kathodischer Stromdichteabfall am Messbeginn für jede Messreihe beobachtet. Offensichtlich kommen diese kathodischen Ströme durch die Anwesenheit der Passivoxidschicht auf dem Eisen zustande, die sich in den Schichtfehlern der Kohlenstoff- bzw. Wolframschutzschicht befindet, und welche nach dem Ramanspektrum überwiegend als Hämatit (Fe_2O_3) identifiziert wurde. Durch die Anwesenheit der Eisenoxidschicht und der dadurch verursachten zeitlichen Verzögerung der Eisenauflösung kann die Modellvorstellung des quadratischen Stromdichteanstiegs für $0 \leq t < \frac{d_o}{k}$ nach Gl. 10.9 in 10.2 nicht angewendet werden. Trotzdem kann der vorliegende lineare Anstiegsbereich zur Aussage der Bestimmung der relativen Schichtfehlergesamtzahl aus der Gl. 10.18 in 10.2.1 herangezogen werden. Nach dem Modell in 10.2.1 kann jedoch die Stromdichtelinearität zur Auswertung angewendet werden. In Tab. 11.1 ist

Tabelle 11.1: Mittels Ergebnisse potentiostatischer Messungen und nach dem vorgestellten Modell in 10.2.1 errechnete Schichtfehlerinformation für die durch CVAD abgeschiedenen Doppelschichten mit variierte Schutzschichtdicke.

Messproben	d_0	d	$(\Delta J/\Delta t)$	$N \cdot k$
	(nm)	(nm)	($10^{-4} \text{ A/m}^2 \text{ s}$)	($10^3 \text{ A/m}^3 \text{ s}$)
Fe5000*/C5000	78	130	$6,13 \pm 0,01$	$1,26 \pm 0,01$
Fe5000/C10000	65	144	$6,81 \pm 0,02$	$1,67 \pm 0,02$
Fe5000/C15000	68	176	$4,48 \pm 0,01$	$1,04 \pm 0,01$
Fe5000/W2500	89	4	$5,18 \pm 0,01$	$0,932 \pm 0,01$
Fe5000/W5000	79	36	$0,24 \pm 0$	$0,048 \pm 0$
Fe5000/W10000*	125	53	$0,27 \pm 0$	$0,034 \pm 0$

die Steigung der Ausgleichgeraden im linear ansteigenden Stromdichtebereich jeder Doppelschicht ($\Delta J/\Delta t$) und das mit den Werten umgerechnete Produkt von Schichtfehlergesamtzahl und Korrosionsgeschwindigkeit $N \cdot k = (\Delta J/\Delta t)/2\pi d_0$ tabellarisch wiedergegeben. Die Schutzschichtdicke d und die Eisensubstratdicke d_0 sind zum Vergleich mit angegeben. Bei den mit einem *-Zeichen versehenen Proben handelt es sich nach RBS-Messungen um durch Wolfram bzw. um durch Aluminium verunreinigte Eisen- bzw. Wolframschichten. Die ermittelten $N \cdot k$ sind in Abb. 11.11 gegen die Dicke der Schutzschicht d graphisch dargestellt. Abgesehen von dem Datenpunkt der mit * gekennzeichneten Probe nimmt das Produkt $N \cdot k$ mit zunehmender Schutzschichtdicke d ab. Für diese Fälle kann angenommen werden, dass die Korrosionsgeschwindigkeit der Eisenschicht k für jede Probenserie gleich ist. Damit kann man die Aussage treffen, dass die gesamte Schichtfehleranzahl N mit steigender Schutzschichtdicke abnimmt, was ein einleuchtendes Ergebniss ist. Nun betrachtet man den Ausnahmefall der Fe/a-C-Serie, dessen $N \cdot k$ -Größe etwa 0,75-fach kleiner ist als der zweite Wert. Dieser mit * gezeichneten Punkt stammt aus der Fe5000/C5000-Doppelschicht, dessen Eisenschicht nach dem RBS-Spektrum 0,13 % Wolfram enthält. Es ist bekannt,

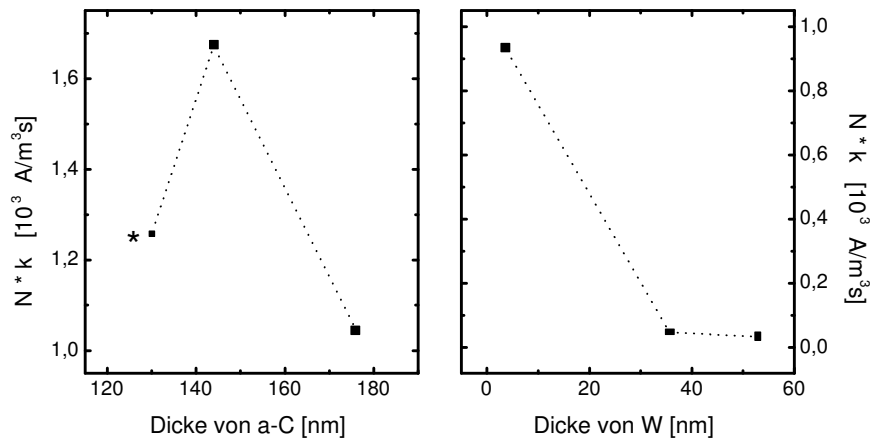


Abbildung 11.11: Darstellung des Verhältnisses des Produkts der gesamten Schichtfehleranzahl zur Korrosionsgeschwindigkeit, $N \cdot k$, und der Schutzschichtdicke, d , bei den durch CVAD hergestellten Fe/C und Fe/W-Schichten. Der mit * gekennzeichnete Punkt stammt von der wolframhaltigen Eischicht, dessen Wert weicht von den anderen Werten ab.

dass Wolfram einen positiven Effekt auf die Passivität des Eisens ausübt [83, 84]. Aus dem Grund ist dieser unerwartet niedrige $N \cdot k$ -Wert der Fe5000/C5000-Proben verständlich, da die Auflösung dieses Eisens viel langsamer läuft, d.h. der kleinere Wert resultiert aus einem kleineren k -Wert. Der Aluminiumanteil der Wolframschichten bei Fe5000/W10000-Proben verursacht offenbar keinen sichtbaren Einfluss auf die elektrochemische Eigenschaft der Doppelschicht und auf die elektrochemische Eisenkorrosion.

Vergleicht man beide Diagramme, dann zeigt die Eisen/Wolfram-Serie verhältnismäßig zur a-Kohlenstoffschicht mit dünnerer Wolframschichtdicke niedrigere $N \cdot k$ -Werte. Hier können die Ergebnisse aus rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen herangezogen werden. Dabei zeigen die Übersichtsbilder der Eisen/Wolfram-Probe viel weniger Schichtfehler. Außerdem ist zu bedenken, dass die Kombination aus Eisen und Kohlenstoff unter den Messbedingungen ein Lokalelement bilden kann und dadurch eine zusätzliche, gleichmässige Kontaktkorrosion mit größerem k auftritt. Es ist zu erwarten, dass beide Effekte eine gerin-

gere Schichtfehleranzahl bei den Wolframschichten und die zusätzliche Kontaktkorrosion zwischen Eisen und Kohlenstoff den gesamten Unterschied ergeben.

11.3.2 Aufdampf-Eisen und Sputter-Kohlenstoff - Doppelschichten

Die durch Aufdampfen hergestellten Eisenschichten wurden anschließend über biasgestütztes Sputtern mit einem Graphit-Target mit amorphem Kohlenstoff beschichtet. Diese Aufdampf-Eisen/Sputter-Kohlenstoff-Doppelschichten unterscheiden sich nicht nur in der durch die Herstellungsmethode bedingten Reinheit, Struktur und den elektrochemischen Eigenschaften von der durch CVAD hergestellten Eisen/Kohlenstoff-Doppelschicht, sondern auch im Interfacezustand. Zwischen dem aufgedampften Eisen und dem gesputterten Kohlenstoff existiert eine Eisenpassivschicht, die anhand der Ramanspektroskopie als Magnetit und Hämatit nachgewiesen wurde, s.9.2.1. Außerdem enthält das Aufdampfeisen nach dem Ramanspektrum gewisse Verunreinigungen an Kohlenstoff, die eine im Vergleich zum CVAD-Eisen aktivere Eisenauflösung verursachen kann.

Korrosionsverlauf einer aufgedampften Eisenschicht

Hier wurde zuerst das Korrosionsschema des Eisens untersucht. Die potentiostatische Messung wurde bei -555 mV_{SCE} und in einer Acetatpufferlösung von pH 6,75 durchgeführt. Die Messergebnisse der potentiostatischen Messung des aufgedampften Eisens sind in Abb. 11.12 dargestellt. Die Stromdichte-Zeit-Kurve zeigt hier nicht den optimalen Verlauf wie beim CVAD-Eisen. Die Stromdichte verläuft vor allem weniger konstant mit steigender Tendenz, und der Abfall der Stromdichte verläuft deutlich verzögert. Hier beobachtet man wieder am Anfang der Messzeit einen kathodischen Stromdichteanteil, wo vermutlich Eisenoxide reduziert werden, was relativ zur ganzen Messdauer rasch abgelaufen ist. Die Stromdichte zeigt ein erstes und zweites Maximum, dessen Größe sich ca. $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ voneinander unterscheiden. Die Ursache dieser allmählich weiterlaufenden Zunahme der Stromdichte bis zum Maximum und die langsame Abnahme scheint

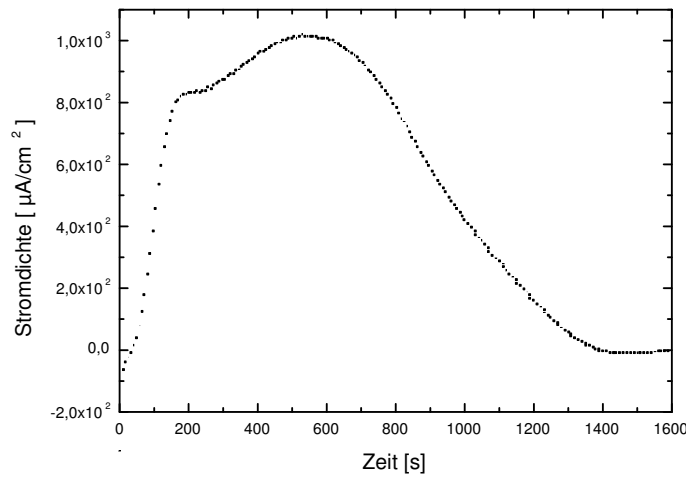


Abbildung 11.12: Potentionstatische Messung eines durch Aufdampfen abgeschiedenen Eisenfilmes bei -555 mV_{SCE} und pH 6,75. Die mittlere Stromdichte beträgt $0,95 \pm 0,01 \text{ mA}/\text{cm}^2$ für die Messzeit 200 bis 700 s.

in der Herstellungsmethode und Schichtstruktur zu liegen. Das Aufdampfeisen ist kolumnar gewachsen und im Vergleich zum CVAD-Eisen sehr dick (600 nm). Infolge dessen ist das Aufdampfeisen eine undichte Schicht mit hoher Porosität und rauher Oberfläche, die für diesen zeitlichen Stromdichteverlauf verantwortlich ist. Das kolumnare Wachstum des Aufdampfeisens wurde durch ein Rasterelektronenmikroskop untersucht (s. in Kap. 10).

Korrosionsverlauf des aufgedampften Eisens und der gesputterten Kohlenstoff-Doppelschichten

Die durch Aufdampfen abgeschiedenen Eisenschichten wurden mit einem Graphittarget im Argonplasma mit Kohlenstoff besputtert. Die Kohlenstoffdicke wurde über die Sputterdauer variiert. Die so hergestellten Doppelschichten wurden bei -555 mV_{SCE} in einem Acetatpuffer vom pH 6,75 potentiostatisch untersucht. Abb. 11.13 zeigt die Ergebnisse. Es wird ein zu CVAD Fe/C-Schichten ähnlicher

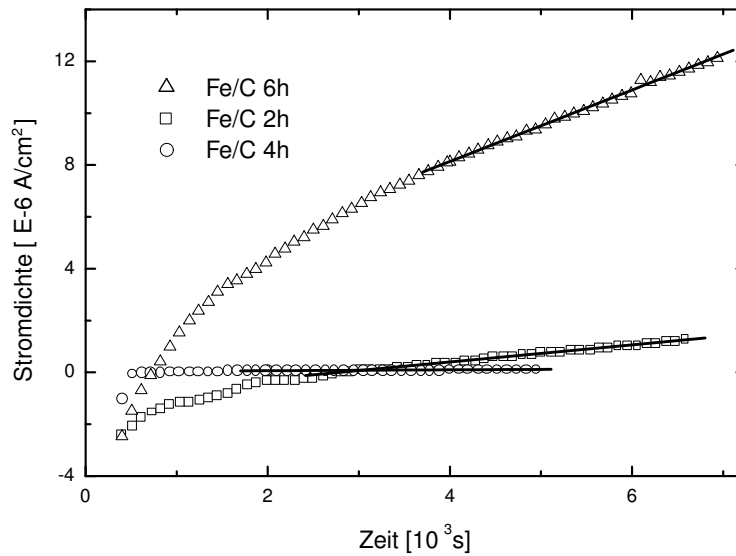


Abbildung 11.13: Potentiostatische Messung der Doppelschichtserie, die aus einem durch Aufdampfen abgeschiedenen Eisenfilm und durch Sputtern hergestellten amorphen Kohlenstoff mit unterschiedlicher Dicke bestehen, aufgenommen bei -555 mV_{SCE} und pH 6,75. Die Ausgleichsgeraden des linearen Stromanstiegs der drei Doppelfilme sind dazu gezeichnet.

Kurvenverlauf ohne quadratischen Kurvenanstieg beim Messbeginn beobachtet. Auch hier schließt sich an den Abfall der kathodischen Stromdichte eine linear anwachsende anodische Stromdichte an. Beim Studieren des Diagrammes 11.13 ist auffällig, dass der größte und schnellste Stromdichteanstieg bei der Fe/C-6h-Probe mit dickster a-Kohlenstoffschutzschicht gemessen wurde. Ansonsten liegen die Messkurven der Proben Fe/C 2h und Fe/C 4h dicht beieinander. Wie bei den CVAD-Doppelfilmproben wurde auch hier das Modell aus 10.2.1 angewendet, um die relative Schichtfehlergesamtzahl bestimmen zu können. Die nach dem Modell errechneten Werte sind in Tab. 11.2 zusammengefasst. Da Eisenschichten in dieser Probenserie zusammen hergestellt wurden, kann von einer gleichen Korrosionsgeschwindigkeit k ausgegangen werden. Das heißt, hier sollte der Vergleich zwischen den $(\Delta J/\Delta t)/2\pi d_0$ -Werten der Messserie das Verhältnis der gesamten

Tabelle 11.2: Mittels der Ergebnisse potentiostatischer Messungen und nach der Modellvorstellung von 10.2.1 errechnete Schichtfehlerinformation vom aufgedampften Eisen und gesputterten amorphen Kohlenstoff mit drei verschiedenen Dicken. Das angegebene Verhältnis des $(\Delta J/\Delta t)/2\pi d_0$ gibt das Verhältnis der gesamten Schichtfehleranzahl wieder nach Gl. 10.18.

Messproben	d_0	d	$(\Delta J/\Delta t)$	$N \cdot k$
	(nm)	(nm)	($\times 10^{-5} \text{ A/m}^2 \text{ s}$)	($\text{A/m}^3 \text{ s}$)
Fe/C 2h	600	21	$0,331 \pm 3,1 \cdot 10^{-4}$	$0,878 \pm 3,1 \cdot 10^{-4}$
Fe/C 4h	600	49	$0,017 \pm 6,23 \cdot 10^{-5}$	$0,045 \pm 6,23 \cdot 10^{-5}$
Fe/C 6h	600	66	$1,379 \pm 4,69 \cdot 10^{-3}$	$3,658 \pm 4,69 \cdot 10^{-3}$

Schichtfehleranzahl wieder darstellen. Schaut man sich diese auf die Kohlenstoffschichtdicke normierten Stromdichtesteigerungen in der letzten Spalte in Tab. 11.2 an, so fällt auf, dass von der kleinsten Kohlenstoffschichtdicke ausgehend das Verhältnis zunächst sinkt, aber zur größten Dicke hin stark zunimmt. Der Oberflächenzustand letzterer Probe klärt diesen Effekt auf. Unter dem Rasterelektronenmikroskop kann man bei der Probe Fe/C 6h Korrosionsstellen mit eingerissener und aufgetriebener Deckschicht erkennen (s. Kap. 12). Offensichtlich war der Stressaufbau bei 66 nm Kohlenstoffdicke so groß, dass während des Korrosionsangriffes die Kohlenstoffdeckschicht abplatzte. Für dieses Korrosionsverhalten ist das Korrosionsmodell in Kap. 10.2.1 nicht gültig.

11.4 Absolute Bestimmung der Schichtfehler

Es konnte bisher gezeigt werden, dass die Gesamtschichtfehleranzahl einer sandwichartig zeitlich direkt nacheinander abgeschiedenen Doppelschicht, die aus einer korrodierenden Metallschicht und einer korrosionsinerten Schutzschicht besteht, nur relativ zu Proben des gleichen Systems (Schichtaufbau und Korrosionsbedingung) bestimmt werden konnte. Ein aus dem Modell in Kap. 10.2 voraus-

sehbarer quadratischer Anstieg der korrodierenden Oberfläche und damit verbundener Stromdichte konnte experimentell nicht realisiert bzw. beobachtet werden. Ein Grund wird die Anwesenheit von Eisenoxiden sein, die einen starken kathodischen Strom verursachen und somit Geometrieeffekte überdecken. Nun wird die Frage gestellt, wie die Messbedingungen zum Messbeginn modellnäher gestaltet werden können. Nach der Modellvorstellung in 10.2.2 ist zur Ermittlung der absoluten Schichtfehlerinformation, der Anzahl und Anfangsgröße, die Auswertung des quadratischen Stromdichteanstiegs zum Messbeginn notwendig. Es bleibt die Frage zu klären, wie man die Eisenoxidschicht auf der dünnen Eisenfilmoberfläche entfernen kann, damit die aktive Eisenauflösung auch zum Messbeginn gewährleistet ist. Auch für die Messung der Doppelschichtproben ist es in diesem Fall logischerweise ohne Oxidzwischenlage günstiger. Aus diesem Grund wird als Messprobe bei diesem Kapitel die durch CVAD hergestellte Eisen/a-Kohlenstoff-Doppelschicht gewählt.

11.4.1 Potentiostatische Messung der CVAD-Eisenfilme

Um eine oxidschichtfreie Eisenoberfläche zu erhalten, wurde eine elektrochemische Vorbehandlung durchgeführt. Für den Zweck wurde die durch CVAD abgeschiedene Eisenschicht verwendet, da diese auch den besseren Oberflächenzustand und keine Verunreinigungen von anderen Elementen aufweist. Bekannterweise sind Eisenoxidschichten elektrochemisch bzw. potentiostatisch oder galvanostatisch gut kontrollierbar [79, 85, 87]. In dieser Arbeit wurde der Eisenfilm vor der anodischen Hauptmessung kathodisch vorbehandelt, damit die auf der Oberfläche anwesende Oxidschicht reduziert wird und zum Messbeginn eine metallische Eisenoberfläche vorliegt. Zuerst wurde das freie Korrosionspotential des Eisenfilms eine Minute gemessen und danach wurde die Probe bei -870 mV_{SCE} für drei Minuten kathodisch unter Stromfluss polarisiert und gleich im Anschluss mit der eigentlichen Korrosionsmessung potentiostatisch bei -440 mV_{SCE} begonnen. Als Elektrolyt diente eine Acetatpufferlösung mit einem pH-Wert von 5,6. In Abb. 11.14 sind die Messergebnisse der Eisenauflösung bei dieser Messung unter solchen Messbedingungen von drei unterschiedlich dicken CVAD-Eisenschichten zusammen dargestellt. Bei

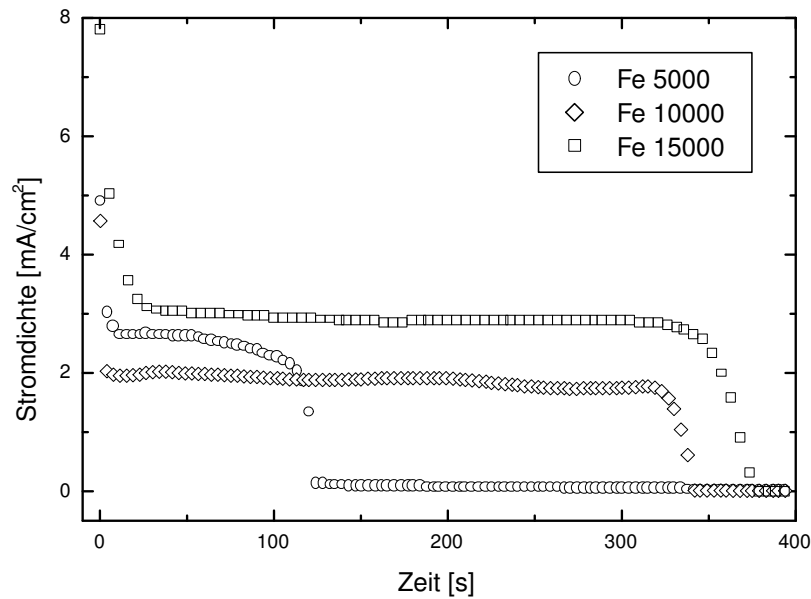


Abbildung 11.14: Stromdichte-Zeit-Diagramme der durch CVAD hergestellten Fe5000-, Fe10000- und Fe 15000-Schichten bei -440 mV_{SCE} nach potentiostatischer Reduktion der Eisenoxidschichten bei -870 mV_{SCE} für 3 Minuten.

diesem Diagramm beobachtet man den typischen Anfangsstromdichteabfall bei einer potentiostatischen Messung, die mit dem von Diffusionseffekten abhängigen Reaktandentransport an der Probenoberfläche zusammenhängt. Unter diesen Messbedingungen wird nur die anodische Stromdichte beobachtet, die mit dem Transporteffekt der Reaktanden verbunden ist. Nach Abfall der Stromdichte löst sich die Eisenschicht mit konstanter Stromdichte über einen gewissen Zeitpunkt auf. Die Auflösungsgerade endet auch hier mit einem sprunghaften Abfall der Stromdichte auf fast Null A/cm^2 . Bemerkenswert ist hier, dass die Messdauer der konstanten Stromdichte mit der zunehmenden Schichtdicke größer wird. Folgendermaßen ist dies logisch zu verstehen: Nimmt man an, dass die Eisenauflösung bei den drei Proben mit der gleichen Korrosionsgeschwindigkeit läuft, dann wird es bei einer dickeren Eisenschicht länger dauern, bis die Schicht vollständig aufgelöst ist. Aus diesen Messungen lassen sich die in Tab.11.3 aufgelisteten Werte der mittleren Stromdichte über die Messdauer extrahieren.

Tabelle 11.3: Mittlere Stromdichten der Fe5000-, Fe10000- und Fe15000-Proben für die angegebene Messdauer inklusive Standardabweichungen.

Messproben	Messdauer	Mittlere Stromdichte	Standard Abweichung
	[s]	[mA/cm ²]	[mA/cm ²]
Fe5000	9 - 99	2,6	$\pm 0,27$
Fe10000	9 - 314	1,9	$\pm 0,09$
Fe15000	32 - 297	2,9	$\pm 0,06$

11.4.2 Potentiostatische Messungen an CVAD-Eisen/a-Kohlenstoff-Doppelschichten

Es wurde an dieser Stelle nach einer Lösungsmöglichkeit gesucht, den Anfangsstromdichteabfall messtechnisch zu unterdrücken. Nach der Modellvorstellung in 10.2.2 ist der quadratische Oberflächenanstieg des korrodierenden Eisens bei einer Doppelbeschichtung aus einer korrodierenden Schicht und Schutzschicht entscheidend für die Bestimmung der Schichtfehlerinformation und die Reaktionsgeschwindigkeit. Ein Absatz zur Lösung des Problems ist eine potentiostatische Messung, die in kurzen potentiostatischen Messzyklen und Messpausen alternierend Messdaten aufnimmt. Mit dieser Methode wurden die durch CVAD abgetrennten Doppelschichten Fe5000/C5000, Fe10000/C5000 und Fe15000/C5000 gemessen.

Diese potentiostatischen Messungen verliefen wie folgt: zuerst wurde eine Minute lang das freie Korrosionspotential gemessen, danach wurde die kathodische Vorbehandlung bei -870 mV_{SCE} für 3 Minuten durchgeführt, um die Eisenoxidschicht zu reduzieren. Anschließend wurde die Korrosionsmessung bei -440 mV_{SCE} für 50 ms durchgeführt und als Bedingung eines Messzyklus wurde eine Messpause von 30 Sekunden eingesetzt, in der das freie Korrosionspotential gemessen wurde. Die relativ lange Messpause dient zum Ausgleich von Konzentrationsgradienten. Der so beschriebene Messzyklus wurde vielfach wiederholt. Zum

Auswerten wurden die Endwerte eines jeden Messzyklus genommen. Die aktuell korrodierende Eisenoberfläche A_{akt} kann aus dem Eisenstrom, der durch Subtrahieren vom gemessenen Strom der Doppelschicht I_{mess} mit dem unter gleichen Messbedingungen getrennt gemessenen Kohlenstoffstrom I_C ermittelt wurde, und der Stromdichte der Eisenauflösung J_{Fe} berechnet werden:

$$A_{akt} = (I_{mess} - I_C) / J_{Fe} \quad (11.1)$$

Bei den gemessenen Stromwerten der potentiostatischen Korrosionsmessung wur-

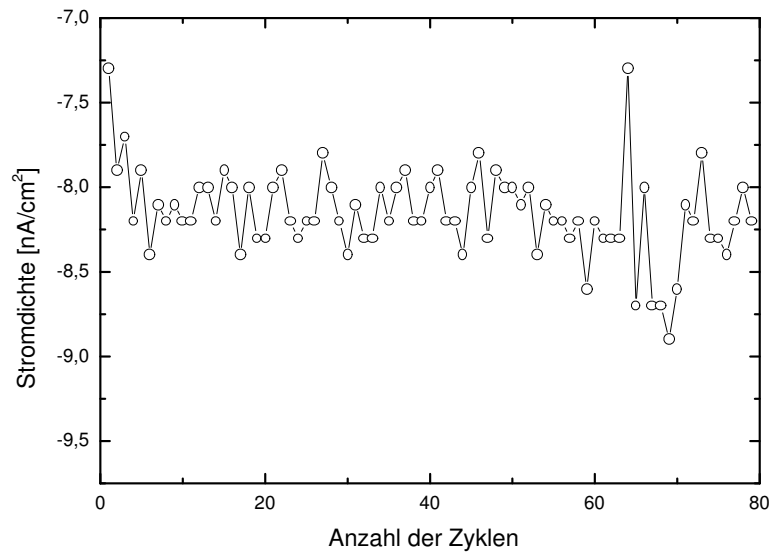


Abbildung 11.15: Stromdichte bei der zyklischen potentiostatischen Messung eines CVAD-C5000-Probe. Ein Messzyklus verlief bei -440 mV_{SCE} , pH 5,6 und für 50 ms mit der vorher durchgeführten kathodischen Vorbehandlung bei -870 mV_{SCE} für 3 min.

de der theoretische Anteil der vom a-Kohlenstoff gelieferten kathodischen Stromdichte miteinbezogen und für die Berechnung der nur von der Eisenauflösung stammenden Stromdichte der gemessene reine Kohlenstoffstromwert der CVAD-Kohlenstoffmonoschicht subtrahiert. Dass die Stromdichte in den vorliegenden Systemen additiv behandelt werden kann, wurde in Kap. 11.1.4 gezeigt. Ein Beispiel der Stromdichte-Zyklenanzahlkurve einer CVAD-Kohlenstoffmonoschicht ist

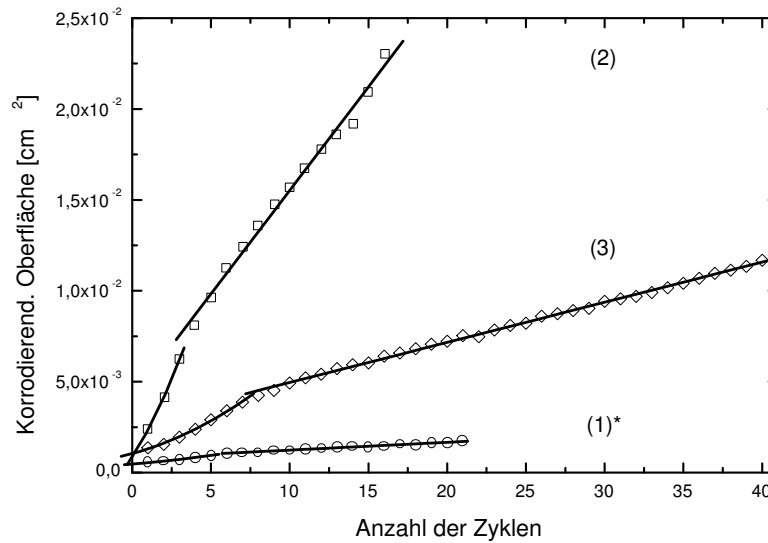


Abbildung 11.16: Verlauf der Oberflächen des korrodierenden Eisens bei Fe/a-C-Doppelschichten mit variiertter Schichtdicke gegen die Anzahl der durchgeführten Messzyklen. Ein Messzyklus verlief bei -440 mV_{SCE} , pH 5,6 und für 50 ms mit der vorher durchgeführten kathodischen Vorbehandlung bei -870 mV_{SCE} für 3 min. (1)* ist Fe5000/C5000, (2) Fe10000/C5000 und (3) Fe15000/C5000.

in Abb. 11.15 gezeigt. Als die Eisenstromdichten J_{Fe} wurden die in 11.4.1 gemessenen und ermittelten mittleren Stromdichten von CVAD-Eisen 5000, Eisen 10000 und Eisen 15000 eingesetzt. Die so ermittelte Oberfläche des korrodierenden Eisens gegen die Anzahl der durchgeführten Messzyklen ist für drei CVAD-Fe/C-Schichten in Abb. 11.16 dargestellt. Hier ist für jede Messprobe ein quadratischer, nachfolgend linearer Oberflächenanstieg deutlich zu beobachten. Dies deutet auf die Gültigkeit der in 10.2 präsentierten Modellvorstellung hin, und dass geeignete Messbedingungen gefunden wurden. Damit ist man nun in der Lage, anhand von Modellsystemen unter modellhaften Korrosionsbedingungen die Schichtfehlerinformationen und die jeweilige Korrosionsgeschwindigkeit der Eisenschicht nach dem Modell 10.2.2 absolut bestimmen zu können. Durch das quadratische und

Tabelle 11.4: Über Kurvenfits nach dem Modell 10.2.2 ermittelte Konstanten a-e der Proben Fe5000/C5000 (1)*, Fe10000/C5000 (2) und Fe15000/C5000 (3).

Mess- -proben	a (10^{-5}cm^2)	b (10^{-5}cm^2)	c (10^{-5}cm^2)	d (10^{-5}cm^2)	e (10^{-5}cm^2)
(1)*	$47,3 \pm 2,4$	$6,9 \pm 1,89$	$0,52 \pm 0,3$	$80,7 \pm 2,2$	$4,3 \pm 0,2$
(2)	$80,5 \pm 0$	134 ± 0	$14,5 \pm 0$	$431 \pm 36,7$	$114 \pm 3,4$
(3)	$104 \pm 9,5$	$23,7 \pm 5,5$	$2,5 \pm 0,7$	$275 \pm 4,8$	$22,1 \pm 0,2$

Tabelle 11.5: Errechnete Korrosionsgeschwindigkeiten k , Schichtfehleranzahlen N_1 und N_2 und mittlere Schichtfehlerradien $\bar{r}_{1,0}$ und $\bar{r}_{2,0}$ von Fe5000/C5000 (1)*, Fe10000/C5000 (2) und Fe15000/C5000 (3) Proben.

Mess- -proben	Dicke(Fe) (nm)	Dicke(a-C) (nm)	k (10^{-7}m/s)	N_1 $\times 10^3$	N_2 $\times 10^3$	$\bar{r}_{1,0}$ (μm)	$\bar{r}_{2,0}$ (μm)
(1)*	78	130	1,1	4,67	76,8	0,45	1,18
(2)	330	63	7,4	2,81	71,5	0,93	0,52
(3)	483	161	5,9	0,75	11,5	0,53	2,95

lineare Fitten der beschriebenen umgewandelten Messkurven können die für die Berechnung des Modells benötigten Koeffizienten a bis f ermittelt werden. Die errechneten Koeffizienten sind in Tab. 11.4 zusammengefügt.

Die weitergehende Ermittlung der Schichtfehlerinformationen, die Anzahl der Schichtfehler erster und zweiter Art N_1 und N_2 , die mittleren Anfangsradien vorhandener kreisförmiger Schichtfehler erster und zweiter Art $\bar{r}_{1,0}$, $\bar{r}_{2,0}$ und die Korrosionsgeschwindigkeit k wurden nach Gl. von 10.29 bis 10.33 errechnet und sind in Abb.11.5 zusammengefasst. Vergleicht man zuerst die berechneten Korrosionsgeschwindigkeiten zwischen den Proben (2) und (3), so ist k vergleichbar. Dabei ist k von (2) ein wenig größer als bei Probe (3), was auf die dünnere

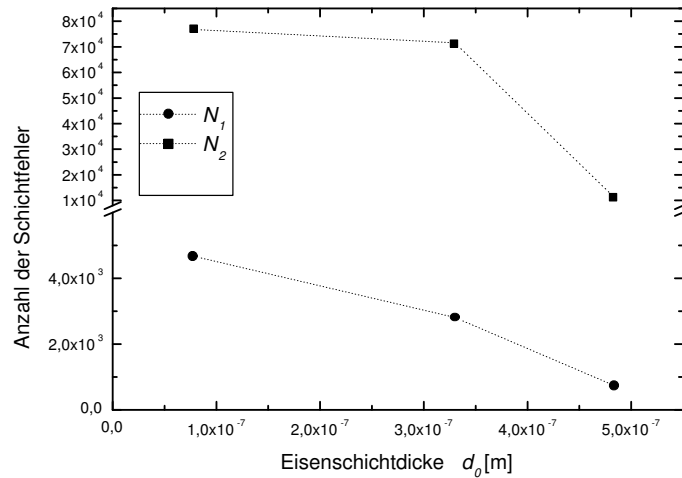


Abbildung 11.17: Das Verhältnis zwischen der Eischichtdicke und der Schichtfehleranzahl des Defektypen 1 und 2.

Schutzschicht von a-C zurückgeführt werden kann. Dagegen ist k der Probe (1)* viel kleiner als bei (2) und (3). Hier ist ein Zusammenhang in der Reinheit der Eischicht die Ursache. Die Probe (1)* ist die Fe5000/C5000-Probe, deren Eischicht etwa 0,13 % Wolfram enthält, der die passivierende Eigenschaft des Eisens positiv beeinflusst und die Auflösungsrate unterdrückt [83, 84].

Stellt man die in Tab. 11.5 dargestellten Werte im Verhältnis der Dicken der Eisen- und a-Kohlenstoffsicht graphisch dar, so kann eine Abhängigkeit beobachtet werden. Dabei werden zwei Effekten deutlich: Die Schichtfehleranzahlen der Defektypen 1 und 2, N_1 und N_2 nehmen mit zunehmender Eischichtdicke ab (Abb.11.17). Es kann dadurch interpretiert werden, dass die Oberflächenbeschaffenheit der Eischicht von der Eischichtdicke abhängt. Vermutlich wird der Oberflächenzustand der Eischicht mit zunehmender Dicke besser d.h. glatter, so dass die Stellen, wo die Schichtfehler sich wahrscheinlicher bilden können (z.B. Vorsprünge, Kanten und Schattenseiten u.s.w.) weniger vorhanden sind.

Zweitens ist eine Abhängigkeit der mittleren Anfangsradien der kreisförmigen De-

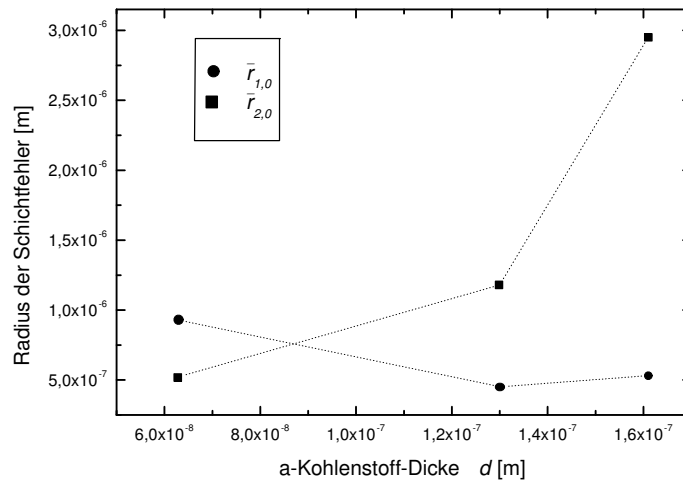


Abbildung 11.18: Das Verhältnis zwischen der a-Kohlenstoffschichtdicke und dem mittleren Anfangsschichtfehlerradius von Defekttypen 1 und 2.

Defekttypen 1 und 2 von der a-Kohlenstoffdicke gegeben (Abb. 11.18). Tendenziell nimmt die Größe des Schichtfehlerradius des Defekttyps 1 $\bar{r}_{1,0}$ mit zunehmender Dicke der a-Kohlenstoffdeckschicht ab. Dies deutet darauf hin, dass die Schutzschicht des a-Kohlenstoffes mit zunehmender Dicke dichter wird. Dagegen nimmt die Größe des mittleren Schichtfehlerradius des Defekttyps 2 $\bar{r}_{2,0}$ mit zunehmender Dicke der a-Kohlenstoffdeckschicht zu, was auf eine Zunahme des Substratkontaminationsgrades vor dem Beschichtungsprozess hinweist.

Außerdem beobachtet man bei allen Proben, dass die Schichtfehlerzahl zweiter Art N_2 , die meist von der Kontamination des inerten Substrats herrühren, 15 bis 25-fach mehr vorhanden sind als die Schichtfehlerzahl erster Art N_1 , die von der unvollständigen Abdeckung der Schutzschicht beim Wachstumsprozess herrühren. Es kann auch bedeuten, dass die Schichtfehler zweiter Art, welche bis zum inerten Substratträger durchgehende Schichtfehler von Schutzschicht und Eisenschicht sind, eine viel entscheidendere Rolle bei der gesamten Korrosionserscheinung spielen. Dies heisst wiederum, dass die Korrosion oder das Versagen von Korrosionsschutzmaßnahmen mit inertem Beschichtungsmaterial hauptsächlich durch unzureichende Probenreinigung verursacht werden und bedeutend weniger

durch das prozessbedingte Schichtwachstum des Schutzmaterials. Dieses Argument ist allerdings als ein von Schichtdicken abhängiges Phänomen zu betrachten. Bei genügend großen Schichtdicken, bei denen auch Kontamination vollständig bedeckt werden, tritt die Probenverunreinigung dann eher in den Hintergrund.

Kapitel 12

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Es wurden Bilder von Doppelschichtproben nach elektrochemischen Korrosionsmessungen mittels eines Rasterelektronenmikroskops aufgenommen. Die Bilder zeigen die Oberfläche, Korrosionsstellen und deren Größenverteilung u.s.w. Alle gezeigten Abbildungen wurden mit einem Detektorwinkel von 45° auf der untersuchten Probenoberfläche aufgenommen.

12.1 CVAD Fe/W-Doppelschicht

In Abb. 12.1 werden zwei Übersichtsbilder in unterschiedlicher Größen gezeigt. In der linken Abbildung von 12.1 sind einige Schichtfehler mit unterschiedlichen Größen sichtbar. In der rechten Abbildung sind kleine dunkle Stellen zu beobachten, die leider wegen der Auflösungsgrenze des benutzten Rasterelektronenmikroskops nicht mehr vergrößert beobachtet werden konnten. Sie werden vermutlich durch die Rauheit der Wolframfilmoberfläche verursacht. Die Abb. 12.2 zeigen kreisförmige Schichtfehler, deren Formen die Gültigkeit der Annahme zylinderförmiger Schichtfehlerarten unterstützen. Das linke Bild von 12.2 zeigt eine kreisrunde Korrosionsstelle, also eine Pore mit Zylindergeometrie. Durch das rechte Bild von 12.2 wird eine weitere Stufe der Korrosionserscheinung des Eisens

durch die Wolframschichtfehler mit einer eingerissenen und aufgebrochenen Wolframdeckschicht gezeigt. Es wird vermutet, dass der spröde Wolframfilm durch den Transport der zunehmenden Reaktandenmenge langsam am Rand aufbrach.

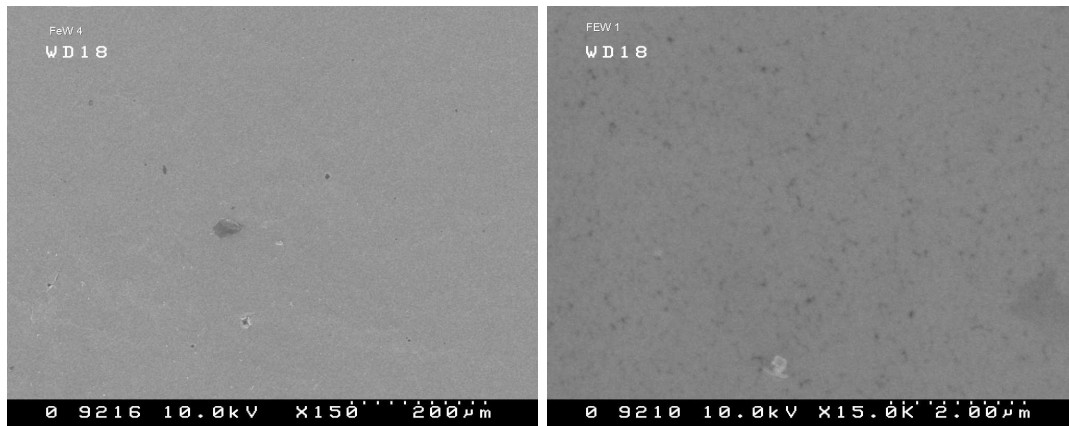


Abbildung 12.1: REM Aufnahmen einer CVAD Eisen/Wolfram-Doppelschicht nach elektrochemischer Belastung.

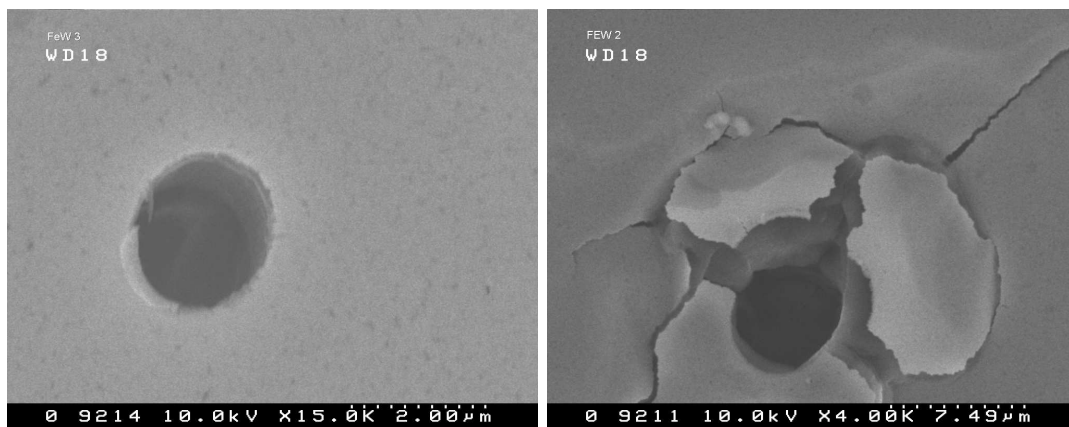


Abbildung 12.2: Schichtfehler auf der Wolframschicht einer CVAD Eisen/Wolfram-Doppelschicht. Die Schicht war vor der Aufnahme 20000 s elektrochemisch belastet worden.

12.2 Aufdampf-Fe/Sputter-C-Doppelschicht.

In Abb. 12.3 ist ein Schnitt einer aufgedampften Eisen/gesputterten a-Kohlenstoff jeweils mit den Dicken 600/21 nm abgebildet. Für die Aufnahme wurde eine Probe mit einem Diamantschneider geritzt, anschließend gebrochen und die Bruchfläche mittels eines Rasterelektronenmikroskops untersucht. Hier kann man die voneinander deutlich abgegrenzten Schichtlagen zwischen Si-Wafer-Substrat, der Eisen- und der a-Kohlentstoffschicht unterscheiden. Die schichtartige Struktur des Silizium-Wafers rührt von der nicht optimal glatten Bruchfläche her. Die in der Eisenschicht beobachteten Helligkeitsgradienten sind vermutlich eine Folge des kolumnaren Wachstums des Eisens, das beim Brechen der Probe eine wellige Kante hinterlässt. Die hellen Seiten deuten auf die nach oben gewellten und die dunkleren Seiten auf die nach unten gewellten Bruchkanten hin.

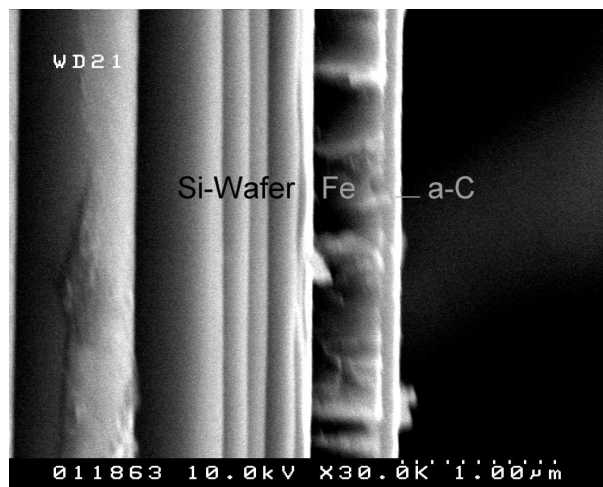


Abbildung 12.3: Schnitt durch eine Aufdampf-Fe/Sputtern-a-C-Doppelschicht, deren Dicken jeweils 600/21 nm betragen.

Abb. 12.4 und 12.5 zeigen die Oberfläche von zwei unterschiedlichen Doppelschichtproben mit Aufdampfeisen und amorpher Kohlenstoffschicht in zwei verschiedener Dicken. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass man auf der gesputterten a-C-Oberfläche keine deutlichen kreisförmigen Löcher beobachten kann sondern

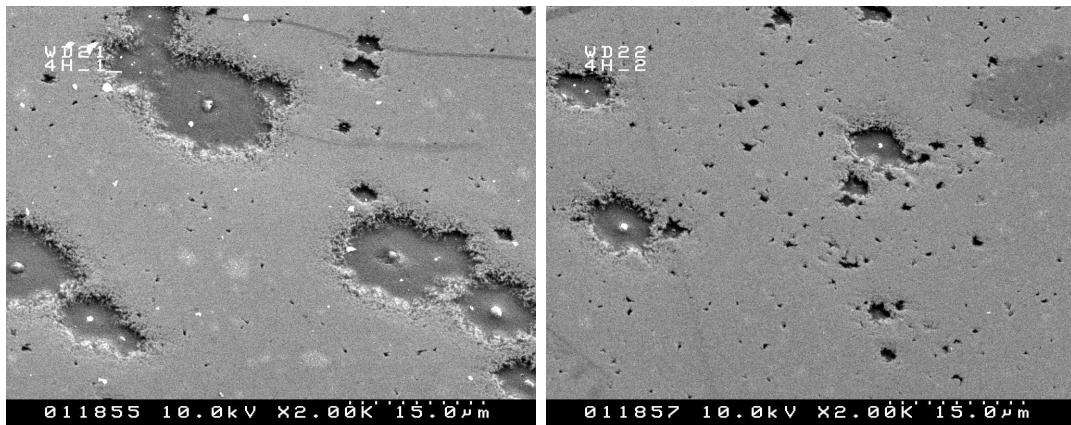


Abbildung 12.4: Oberflächenzustand einer Aufdampf-Fe/Sputter-a-C-Doppelschicht, sie jeweils 600/49 nm dick abgeschieden sind.

difuse fastrunde Schichtfehlerformen in verschiedener Grössen. Die Korrosionsstellen weisen keine scharfe Abgrenzungen auf sondern sind zerfranst. Außerdem sind bei vielen größeren Korrosionsstellen zentral runde Bereiche mit gleicher Graustufung sichtbar, die aller Wahrscheinlichkeit nach von Kontaminationen auf dem Substrat vor dem Beschichtungsprozess her stammen. Von diesem Aspekt aus können solche Schichtfehler als Schichtfehler der zweiten Art verstanden werden.

Vergleicht man die Aufnahmen in 12.4 und 12.5 im Hinblick auf den Dickenunterschied der a-Kohlenstoffschutzschichten, lassen sich folgende Beobachtungen machen: Schichtfehleranzahl und -grösse der Doppelschicht mit dickerem a-Kohlenstofffilm sind größer. Vor allem an den Korrosionsstellen im rechten Bild von Abb. 12.5 sind zwei Stufen in der Dicke zu erkennen. Hierbei wird vermutet, dass die a-Kohlenstoffschicht mit zunehmender Dicke inneren Stress aufgebaut hat und während der elektrochemischen Messung nach gewisser Zeit abgeplatzt ist. Diese Vermutung begründet das Ergebnisse der elektrochemischen Korrosionsmessung der Aufdampf-Fe/Sputter-a-C-Doppelschicht, wobei der relative Vergleich der gesamten Schichtfehleranzahl bei der Doppelschicht mit der dicksten gesputterten a-C-Dicke am grössten war s. 11.3.2.

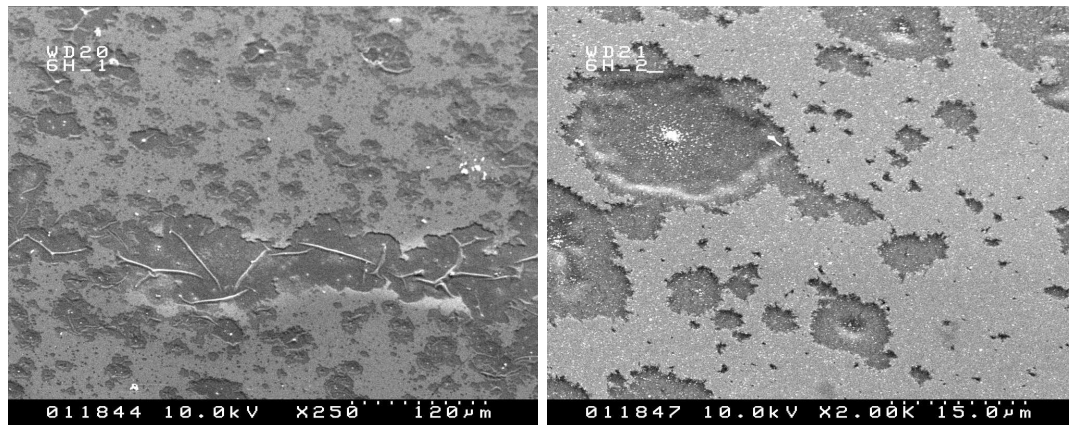


Abbildung 12.5: Oberflächenzustand einer Aufdampf-Fe/Sputter-a-C-Doppelschicht in verschiedenen Vergrößerung. Die Dicken betrugen 600/66 nm.

12.3 CVAD Fe/C-Doppelschicht.

Die REM-Abbildungen 12.6, 12.7 und 12.8 zeigen die Oberflächen der durch CVAD in unterschiedlicher Dicke abgeschieden Fe/a-C-Schichten nach der potentiostatischen Messung. Es wird deutlich, dass die Schichtfehler im Gegensatz zu den Aufdampf-Eisen/Sputtern-a-C-Proben weitergehend kreisförmig mit scharfen Abgrenzungen sind. Vergleicht man die Bilder in Abhängigkeit von den Schichtdicken, dann erkennt man, dass die Anzahl der Korrosionsstellen mit Zunahme der Dicke der C-Schicht abnimmt (Abb. 12.6, 12.7). Es ist auffällig, dass die Korrosionsstellen von den Aufnahmen her in zwei unterschiedlichen Größen auftreten. Es fällt auch auf, dass im Zentrum der größeren Korrosionsstellen sich Partikel befinden und bei kleineren jedoch nicht. Diese Beobachtung geht parallel mit der Modellannahme, die Schichtdefekte in zwei unterschiedliche Kategorien aufzuteilen, die welche von Kontamination und daraus folgender unvollständiger Abdeckung herrühren und andere, die vom Schichtwachstum herrühren. Vergrößerte Aufnahmen solcher Schichtdefekte zweiter Art sind in Abb. 12.8 dargestellt. Betrachtet man die aufgenommenen Korrosionsstellen genauer, so zeigt sich, dass die Radien der beobachteten Schichtfehler von beiden Doppelschichten im Bereich von ca. 0,3 bis 3,0 μm liegen. Die in 11.4.2 berechneten mittleren Ra-

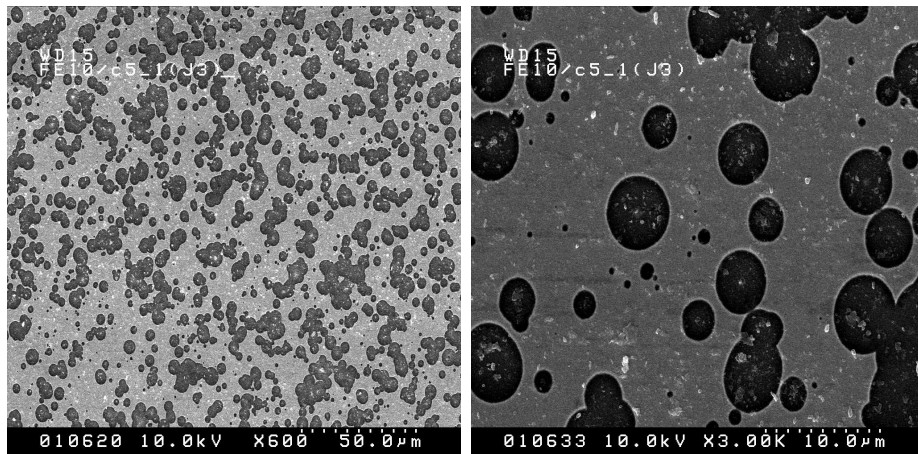


Abbildung 12.6: Korrosionsstelle an einer potentiostatisch belasteten Fe/a-C-Oberfläche, die durch CVAD mit jeweiliger Dicken von 330/63 nm hergestellt wurde.

dien der Schichtfehler erster und zweiter Art lagen bei diesem zwei Fe/C-Proben bei 0,5 bis 3 μm . Die Ergebnisse der REM-Aufnahmen und die Ergebnisse aus den potentiostatischen Messungen stimmen also sehr gut überein. Dies belegt die Gültigkeit des angenommenen Modells. Außerdem konnten die Korrosionsbedingungen ebenfalls modellhaft realisiert werden.

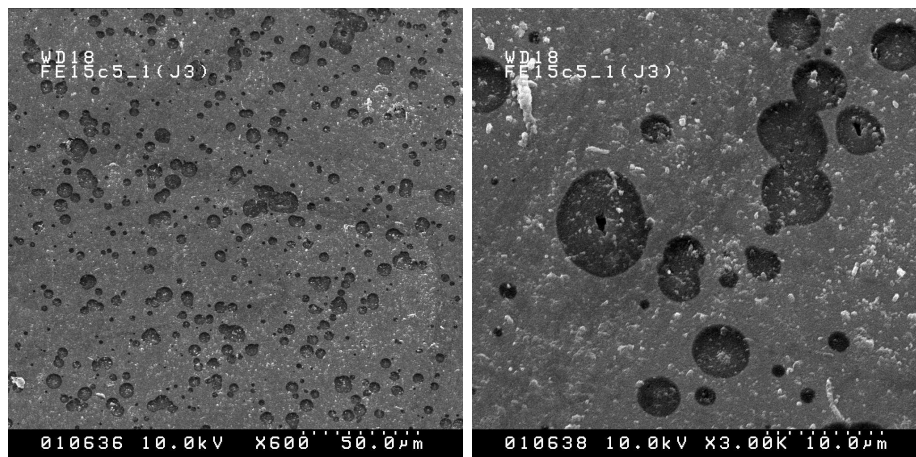


Abbildung 12.7: REM-Aufnahmen von einer mit CVAD abgeschiedenen Fe/c-Doppelschicht mit Dicken von 483/161 nm nach potentiostatischer Belastung. Die Aufnahme auf der rechten Seite ist eine Ausschnittsvergrößerung kleinerer Korrosionsstellen.

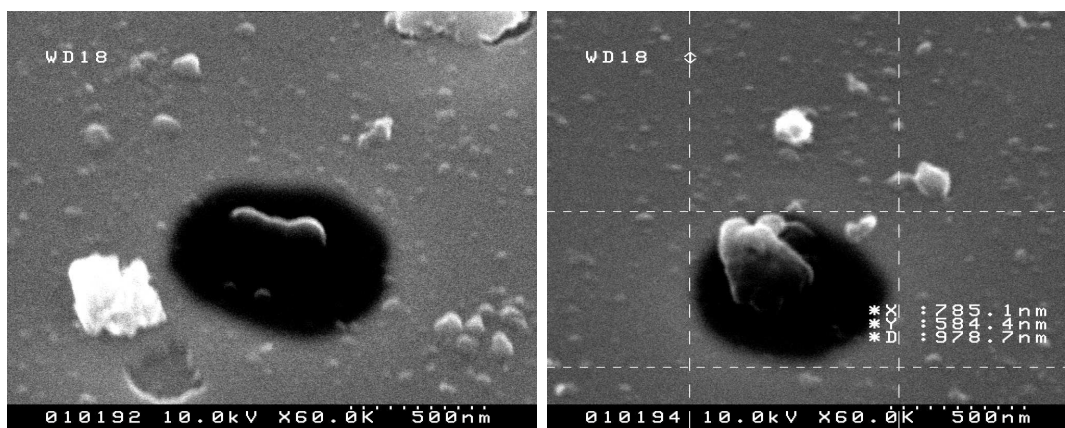


Abbildung 12.8: Korrosionsstelle an einer potentiostatisch belasteten Fe/a-C-Oberfläche, die durch CVAD mit jeweiliger Dicken von 65/144 nm hergestellt wurde.

Kapitel 13

Fehlerbetrachtung

In diesem Kapitel wird über mögliche Fehlerquellen, die während der Schichtherstellung, der elektrochemischen Messung und beim Auswerten der Messergebnisse auftreten können, diskutiert. Eine Fehlerquelle taucht in der Bestimmung der optischen Oberfläche auf. Der Fehler kann nicht exakt angegeben werden, wird jedoch als kleiner als 1,5 % abgeschätzt, was als obere Fehlergrenze konservativ angenommen wird. Eine zweite Fehlerquelle ist in der Schichtdickenbestimmung zu sehen. Hier ist sicher die Dickenbestimmung aus der Rutherford-Rückstreuungsspektroskopie die genaueste Methode. Die Dickenbestimmung bei den aufgedampften Eischichten mittels eines Schwingquarzes führt jedoch zu einer größeren Ungenauigkeit. Die Ursache rührt daher, dass Probenort und die Lage des Schwingquarzes in der Beschichtungskammer getrennt voneinander sind. Da der Aufdampffluss eine variable Raumverteilung aufweist, kommt es zu Flussunterschieden je nach Lage der Proben bzw. des Schwingquarzes. Über eine getrennte Dickenmessung mittels Dektak konnte eine Kalibrierung des Schwingquarzes vorgenommen werden. Dabei wird die Unsicherheit der Dickenmessung dann allerdings durch die Genauigkeit der Dektak-Messung beeinflusst. Die Fehlerbetrachtung über die Messungen mittels Dektak ist dennoch nicht erforderlich, da zur Bestimmung der absoluten Größen der Schichtfehlereigenschaften N_1 , N_2 , $\bar{r}_{1,0}$ und $\bar{r}_{2,0}$ nur die durch RBS ermittelten absoluten Schichtdicken benötigt wurden.

13.1 Fehlerbetrachtung über die relative Bestimmung der Schichtfehler

In Kapitel 11.3 wurden die Schichtfehleranzahl der durch CVAD, Aufdampfen und bias-Sputtern abgeschiedenen Fe/C- bzw. Fe/W-Schicht mittels potentiostatischer Messungen nach der vorliegenden Modellvorstellung berechnet. Die Modellvorstellung beruht unter anderem auf eine über die Messzeit konstante Eisenauflösungsrate, die sich in einer konstanten Stromdichte äußern muß. Abb. 11.8 und 11.12 zeigen die Auflösungsverhalten der CVAD-Eisen- bzw. der Aufdampf-Eisenmonoschicht. Die mittlere Stromdichte kann hier zu $1,96 \text{ mA/cm}^2$ und die Standardabweichung zu $0,08$ und bzw. $0,95 \text{ mA/cm}^2$ mit einer Standardabweichung von $0,01 \text{ mA/cm}^2$ ermittelt werden. Dabei wurden die mittlere Stromdichte und die Standardabweichung aus den Stromdichten von im Messzeitfenster von 10 bis 30 s bei der CVAD-Eisen und von 200 bis 700 s bei der aufgedampften Eisenmonoschicht ermittelt.

Bei der Berechnung für die Bestimmung der relativen Gesamtschichtfehleranzahl musste auf die Stromdichte der Eisenmonoschicht nicht eingegangen werden, da diese aus dem Modell heraus nicht benötigt wird. Von einer konstanten Auflösungsrate der Eisenschicht wurde ausgegangen, mögliche Fehler diesbezüglich wurden nicht berücksichtigt, da es sich letztendlich nur um die Auswertung für ein qualitatives Ergebnis handelt. Die ermittelten Fehler stammen in diesem Fall aus der Genauigkeit der Bestimmung der Ausgleichsgeraden aus dem Fitten.

13.2 Fehlerbetrachtung über die absolute Bestimmung der Schichtfehler

In Kapitel 11.4 wurden die Schichtfehlerinformationen absolut für CVAD Fe/C-Schichtkombinationen mit jeweils unterschiedlicher Dicken, nämlich Schichtfehleranzahl N_1 und N_2 , deren mittlere Schichtfehlerradien \bar{r}_1 und \bar{r}_2 und die Korrosionsgeschwindigkeit k bestimmt. Hier wurde so verfahren, dass zuerst die gemessenen Stromwerte mit einer zuvor ermittelten Eisenstromdichte in eine Oberflächen umgerechnet wurden. Die Eisenstromdichte selbst wurde als arithmetisches Mittel aus dem ganzen Messwerten der potentiostatischen Messungen für Eisenmonoschichten mit unterschiedlicher Dicken bestimmt. Diese Mittelwerte sind mit aus dieser Bestimmung ermittelten Standardabweichungen behaftet. Diese befinden sich in der Tab. 11.3. Durch die aus der gefitteten quadratischen und folgenden linearen Oberflächenverläufe bestimmbar Gröößen sind die Reaktionsgeschwindigkeit k , die Schichtfehleranzahl N_1 und N_2 und die mittleren Anfangsschichtfehlerradien \bar{r}_1 und \bar{r}_2 wie folgt zu berechnen. Aus dem Fit können die Fitparameter, a, b, c des quadratischen Fits und d,e des linearen Fits erhalten werden, deren Zusammenhang mit den physikalischen Grundgrößen von Gl. 10.29 bis Gl. 10.33 gezeigt ist.

Standardabweichungen S_x einer Grööße x werden nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz wie folgt berechnet [64].

$$S_{t'} = \sqrt{(S_A)^2 + (S_{\sqrt{A^2-4B+3A^2}})^2} \quad (13.1)$$

Dabei sind:

$$A = \frac{(b-e)}{2c}, \quad B = \frac{(a-d)}{c}$$

$$\frac{S_A}{A} = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{S_b^2 + S_e^2}}{b-e}\right)^2 + \left(\frac{S_c}{c}\right)^2} \quad (13.2)$$

$$\frac{S_B}{B} = \sqrt{\left(\frac{\sqrt{S_a^2 + S_d^2}}{a-d}\right)^2 + \left(\frac{S_c}{c}\right)^2} \quad (13.3)$$

$$\frac{S_{A^2}}{A^2} = 2\frac{S_A}{A} \quad \text{anschließend} \quad S_{A^2} = 2S_A \cdot A$$

Gl. 13.1 kann wie folgt umformuliert werden.

$$S_{t'} = \sqrt{(S_A)^2 + \left[\frac{1}{2} \frac{\sqrt{(S_{A^2})^2 + (S_{-4B})^2 + (S_{3A^2})^2}}{\sqrt{A^2 - 4B + 3A^2}} \right]^2} \quad (13.4)$$

$$\frac{S_k}{k} = \sqrt{\left(\frac{S_{d_0}}{d_0}\right)^2 + \left(\frac{S_{t'}}{t'}\right)^2} \quad (13.5)$$

$$\frac{S_{N_1}}{N_1} = \sqrt{\left(\frac{S_c}{c}\right)^2 + 2\left(\frac{S_k}{k}\right)^2} \quad (13.6)$$

$$S_{N_2} = \sqrt{\left\{ \frac{e}{2\pi d_0 k} \sqrt{\left(\frac{S_e}{e}\right)^2 + \left(\frac{S_k}{k}\right)^2} \right\}^2 + (S_{N_1})^2} \quad (13.7)$$

$$\frac{S_{\bar{r}_{1,0}}}{\bar{r}_{1,0}} = \sqrt{W \left\{ \left(\frac{S_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{S_k}{k}\right)^2 \right\} + V \left(\frac{S_{N_2}}{N_2}\right)^2 + (V+W) \left(\frac{S_{N_1}}{N_1}\right)^2} \quad (13.8)$$

$$\text{Mit: } W = \left(\frac{b}{4\pi k N_1}\right)^2, \quad V = \left(\frac{N_2 d_0}{2N_1}\right)^2$$

$$\frac{S_{\bar{r}_{2,0}}}{\bar{r}_{2,0}} = \sqrt{X \left(\frac{S_a}{a}\right)^2 + Y \left\{ \left(\frac{S_{N_1}}{N_1}\right)^2 + 2\left(\frac{S_{\bar{r}_{1,0}}}{\bar{r}_{1,0}}\right)^2 \right\} + (X+Y) \left(\frac{S_{N_2}}{N_2}\right)^2} \quad (13.9)$$

$$\text{Mit: } X = \left(\frac{a}{2\pi N_2 d_0}\right)^2, \quad Y = \left(\frac{N_1 \bar{r}_{1,0}^2}{2N_2 d_0}\right)^2$$

Tabelle 13.1: Standardabweichungen der Korrosionsgeschwindigkeit k , den Schichtfehleranzahlen N_1 und N_2 , und den mittleren Schichtfehlerradien $\bar{r}_{1,0}$ und $\bar{r}_{2,0}$.

Messproben	Standardabweichungen				
	S_k	S_{N_1}	S_{N_2}	$S_{\bar{r}_{1,0}}$	$S_{\bar{r}_{2,0}}$
	$[10^{-8}\text{m/s}]$	10^2	10^2	$[10^{-11}\text{m}]$	$[10^{-12}\text{m}]$
Fe5000/C5000	1,9	8	8,6	1,8	7,6
Fe10000/C5000	1,5	0,57	0,6	4	0,02
Fe15000/C5000	4,4	0,55	0,55	2	8,06

Die nach den Gl. 13.4 - 13.9 berechneten Standardabweichungen der physikalischen Größen N_1, N_2, r_1, r_2 und k der drei CVAD-Eisen/a-Kohlenstoff-Doppelschichtproben sind in Tabelle 13.1 zusammengefasst.

Kapitel 14

Abschließende Diskussion

In Rahmen dieser Arbeit wurden Eisen-, Wolfram- und Kohlenstoffschichten mittels unterschiedlicher Beschichtungsprozesse hergestellt. Die abgeschiedenen Filme wurden anschließend durch Rutherford-Rückstreu-spektroskopie und Raman-spektroskopie charakterisiert. Ein Hauptthema dieser Arbeit war die Untersuchung elektrochemischer Eigenschaften von Monofilmen aus Eisen, Wolfram und Kohlenstoff, sowie die Untersuchung von Eisen als Substratmaterial und Kohlenstoff oder Wolfram als Schutzschicht. Als Hauptergebnis konnte durch das vorgestellte Modell das Korrosionsverhalten des mit einer Schutzschicht bedeckten korrosiven Films beschrieben und die für diese Korrosionserscheinung verantwortlichen Schichtfehler der Schutzschicht sowohl relativ als auch absolut bestimmt werden.

Durch die Ergebnisse elektrochemischer Messungen und der Charakterisierung konnten folgende Aussagen gemacht werden: der Vergleich der Ramanspektren von im UHV durch CVAD abgeschiedenem Eisen und dem im HV aufgedampften Eisen zeigt, dass bei CVAD-Eisen die natürliche Oxidschicht meist aus Hämatit (Fe_2O_3) besteht, wobei bei Aufdampfeisen sowohl Hämatit als auch Magnetit (Fe_3O_4) detektiert wurden. Durch den Vergleich der potentiostatischen Messergebnisse wurde gezeigt, dass das CVAD-Eisen als dichtere Schicht mit weniger Porosität und glatterer Oberfläche abgeschieden wurde, was als Folge der höheren Teilchenenergie und des Ionisierungsgrad beim CVAD im Vergleich zum Auf-

dampfen verstanden wird.

Angenommen die Eisenoxidschicht würde sich nicht während des Beschichtungsprozesses bilden, sondern nach dem Belüften der Vakuumkammer, dann müsste das in unterschiedlichen Vakuumumgebungen hergestellte Eisen ähnliche Passivschichten enthalten, was hier nicht beobachtet wird. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass sich Magnetit schon während der Beschichtung aus der Reaktion mit dem Restsauerstoff und Wasser in der Vakuumkammer bildet, während Hämatit durch den Kontakt mit der Luft nach der Abscheidung entsteht. Die Bildung der verschiedenen Eisenoxide könnte aber auch von der Schichtstruktur abhängen, die wiederum durch das Schichtwachstum bedingt ist. An dieser Stelle konnte diese Frage nicht beantwortet werden. Sie wurde nicht weiter verfolgt, weil sie für die Aufgabenstellung zweitrangig war.

Die beiden amorphen Kohlenstoffe, die im Hochvakuum durch Sputtern im Ultrahochvakuum und CVAD abgeschieden wurden, weisen weiterhin einen deutlich beobachtbaren Unterschied in ihrer Schichtstruktur auf. Mit Hilfe der Ramanpektren beider a-Kohlenstoffe wurde festgestellt, dass durch CVAD mit höherer Teilchenenergie und höherem Ioneneanteil hergestellter amorpher Kohlenstoff eine stärkere Unordnung der C-C Bindungen aufweist. Dagegen weist der durch Sputtern hergestellte amorphe Kohlenstoff eine höhere Strukturordnung in der Schicht auf und zeigt weiterhin innere Spannungen im Film, der in Folge davon ab einer Schichtdicke von etwa 66 nm anfängt abzuplatzen. Es zeigt sich, dass das CVAD-Verfahren für die Herstellung von amorphem Kohlenstoff eine bessere Methode ist als das angewendete biasgestützte Sputtern. Für das Sputterverfahren müssen bessere Beschichtungsparameter gefunden werden.

Bei der Betrachtung der Ergebnisse der potentiodynamischen Messungen von Eisen-, a-C- und Fe/a-C-Schicht (s. bei 11.1.4) zeigt sich, dass sich bei der CVAD-Fe5000/C5000-Doppelschichtprobe die Eisen- und amorphe Kohlenstoffschicht elektrochemisch additiv verhalten. Die durch die simulierte Kurve ermittelte Porosität der Kohlenstoffschicht beträgt 0,034%. Vergleicht man den Wert mit der aus potentiostatischen Messergebnissen und mit der nach der Modellvorstellung errechneten prozentualen Porosität, zeigt sich, dass die nach dem Modell errech-

nete Porosität 0,0102% beträgt. Dies erscheint auf den ersten Blick eine große Abweichung zu sein. An dieser Stelle muss aber berücksichtigt werden, dass die potentiodynamische Kurve der Fe5000/C5000-Probe aus dem dritten Messzyklus stammt. Hier darf behauptet werden, dass die Korrosion beim dritten Zyklus weiter fortgeschritten war als zu Messbeginn. Diese Porosität der simulierten Kurve ist etwa 3 fach größer als die des Modells.

Wie beschrieben, ist die Gültigkeit des in dieser Arbeit vorgestellten Modells zeitlich begrenzt. Für die Zukunft wird es von Interesse sein, das komplexe Schichtfehlerverhalten bei längeren Korrosionsmessungen weiter zu untersuchen, um die Modellgültigkeit zu erweitern. Andererseits ist das Modell noch innerhalb des in dieser Arbeit vorgestellten Schichtprobensystems anwendbar. Die Erweiterung der Anwendbarkeit des Korrosionsmodells auf andere Probensysteme setzt die Entwicklung weiterer Probenherstellungswege und Messbedingungen voraus.

Kapitel 15

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Korrosionsverhalten dünner Schichten untersucht. Ein Modell über den zeitlichen Korrosionsverlauf der hergestellten dünnen Schichten wurde entwickelt, um die Porosität der Schichten bestimmen zu können. Die untersuchten dünnen Schichten bestanden aus Eisen, Wolfram und amorphem Kohlenstoff, wobei Eisenschichten als korrodierendes Substrat und Wolfram und amorpher Kohlenstoff als Korrosionsschutzschicht auf zuvor abgeschiedenem Eisen dienten. Die Eisenschichten wurden mit einer Reinst Eisenquelle ($> 99,9\%$) durch die koaxiale Vakuum Lichtbogen Verdampfungstechnik (CVAD) im Ultrahochvakuum (UHV) bzw. durch das Aufdampfen im Hochvakuum (HV) auf einem Silizium-Wafer als inertes Substrat mit Siliziumdioxid abgeschieden. Amorpher Kohlenstoff wurde ebenso mit zwei unterschiedlichen Verfahren hergestellt, nämlich durch CVAD im Ultrahochvakuum (UHV) und durch biasgestütztes Sputtern im Hochvakuum (HV). Bei den beiden Verfahren wurde Graphit als Beschichtungsmaterial verwendet. Die Wolframschichten wurden mittels CVAD-Verfahren ebenso im UHV auf der zuvor hergestellten Eisenschicht abgeschieden.

Ramanspektroskopie diente zur Charakterisierung der Eisen- und Kohlenstoffschichten. Dabei wurde festgestellt, dass die auf der CVAD-Eisenschicht gebildeten Eisenoxidschichten aus Hämatit (Fe_2O_3) und die auf der aufgedampften Eisenschicht gebildeten Eisenoxidschichten sowohl aus Hämatit (Fe_2O_3) als auch aus Magnetit (Fe_3O_4) bestehen. Die Resultate der Ramanspektren der amor-

phen Kohlenstoffschichten weisen Unterschiede bei den unterschiedlichen Beschichtungsmethoden auf. Im wesentlichen sind unterschiedliche Anteile an sp^2 -hybridisierten C-C Bindungen zu verzeichnen. Bei CVAD-Kohlenstofffilmen wurde eine Trennung des D- und G-Signals beobachtet, wobei bei gesputtertem Kohlenstoff ein für amorphen Kohlenstoff typisches breites Signal gemessen wurde. Der Vergleich des Intensitätsverhältnisses des D- und G-Signals durch ein Auswertungsprogramm zeigte, dass der CVAD-Kohlenstoff eine höhere Unordnung der Schichtstruktur aufweist.

Rutherford-Rückstreu-spektroskopie (RBS) diente zur Charakterisierung und Dickenmessung. Zur Dickenmessung hergestellter Schichten wurden auch ein Schwingquarz und ein Dektak-Profilometer verwendet.

Es wurde ein Modell über die Korrosionsverläufe einer Metallmonoschicht und einer mit einem Korrosionsschutzfilm bedeckten Metallschicht entwickelt. Das Modell basiert auf der geometrischen Lage der in den abgeschiedenen Schichten existierenden Schichtfehler, die in zwei Arten eingeteilt werden. Mit Hilfe dieses Modells konnten die zeitlichen Korrosionsverläufe beschrieben werden und Informationen über die Schichtzustände nach der Herstellung so wie Schichtfehleranzahl und deren Größe und außerdem die Korrosionsgeschwindigkeit der Metallschichten sowohl relativ als auch absolut gewonnen werden. Um die Gültigkeit der Modellvorstellungen zu prüfen, wurden die präparierten Mono- und Doppelschichten elektrochemisch vermessen. Die Messbedingungen wurden so gewählt, dass nur Eisenkorrosion stattfand. Für die Bestimmung qualitativer elektrochemischer Eigenschaften der beschichteten Materialien wurden potentiodynamische Korrosionsmessungen durchgeführt. Für die quantitative Korrosionsmessung gegen die Messzeit wurden potentiostatische Messungen bei unterschiedlichen Potentialen durchgeführt. Die Ergebnisse der potentiostatischen Messungen zeigten, dass der ermittelte Stromdichteverlauf bzw. Oberflächenverlauf der korrodierenden Metallschichten mit den Resultaten der vorgestellten Modells gut übereinstimmt. Es konnten wichtige Informationen über die hergestellten Schichtzustände erhalten werden. Es konnte gezeigt werden, dass auf der Basis des vorgestellten Modells die Gesamtschichtfehleranzahl in sowohl mit dem gleichen Herstellungs-

prozess als auch aus gleichen Materialien hergestellten Schichtserien mit variabler Schichtdicke untereinander vergleichbar sind. Zweitens ist es gelungen, mit Hilfe des vorgestellten Modells über die zeitliche Entwicklung des Schichtfehlerwachstums zweier unterschiedlicher Schichtfehlerarten die Anzahl und die mittlere Anfangsgröße der zwei Schichtfehlerarten und die Korrosionsgeschwindigkeit der Metallschicht absolut getrennt zu bestimmen. Um die Gültigkeit des Modells und die Aussage der errechneten Schichtfehlerinformationen zu bestätigen, wurden die Proben nach der elektrochemischen Korrosionsmessung mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops visuell untersucht. Die Aufnahmen zeigten die Schichtfehlerformen, wobei die durch CVAD hergestellten Schichten kreisförmige Schichtfehler und die durch Sputtern hergestellten Schichten zerfranste Schichtfehler mit unscharfen Abgrenzungen enthielten. Außerdem wurde der Unterschied der Schichtfehleranzahl in Abhängigkeit von der Schutzschicht untersucht. Bei dickerer Schutzschicht wurden weniger Schichtfehler beobachtet. Die auf REM-Aufnahmen beobachtete Schichtfehlergrößen lagen in der gleichen Größenordnung wie die aus den Messergebnissen berechneten mittleren Anfangsschichtfehlergrößen.

Die vorgestellte Modellvorstellung gilt unter einer wichtigen Randbedingung: alle vorhandenen Schichtfehler liegen von einander entfernt und wachsen über die gesamte Korrosionszeit unabhängig von einander. In Wirklichkeit treffen sie sich aber und wachsen zu einer größeren Einheit. Untersucht man dieses voneinander abhängige Wachstum der Schichtdefekte, kommen die Statistik der Verteilung, die individuellen Größen und die Entfernungen vorhandener Schichtfehler als wichtige Faktoren zu den schon ermittelten Informationen hinzu. Dies wäre die nächste Aufgabenstellung in einer weiterführenden Arbeit.

Kapitel 16

Anhang

16.1 Verwendete Geräte

Aufdampfanlage	Fa. Edwards
Sputteranlage	Fa. Mathis
Dektak ³ ST	Fa. Veeco
Potentiostat	Potentiostat/Galvanostat Modell 273A, Fa. EG&G
Rasterelektronenmikroskop	Fa. Cam Scan
Raman-Spektrometer	Labram HR 800, Fa. Jobin Yvon
Standard-Kalomelelektrode	Fa. Ingold
Software	Modell 352 / 252 Soft Corr ^{III} , Fa. EG&G Princeton Applied Research

16.2 Verwendete Chemikalien

Natriumacetat · 3H ₂ O	Fa. Merck, Darmstadt
Essigsäure	Fa. Merck, Darmstadt

16.3 Verwendete Abkürzungen

A	Ampère
Abb.	Abbildung
a-C	Amorpher Kohlenstoff
AE	Arbeitselektrode
BE	Bezugselektrode
CVAD	Coaxial Vacuum Arc Deposition
E	Potential
GE	Gegenelektrode
Gl.	Gleichung
μ	Mikro, 10^{-6}
m	Milli, 10^{-3}
L	Liter
RBS	Rutherford Rückstreu-spektroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskopie
PVD	Physical Vapour Deposition
CVD	Chemical Vapour Deposition
s	Sekunden
SCE	Standard-Kalomelektrode
Tab.	Tabelle
UHV	Ultra Hochvakuum
HV	Hochvakuum

16.4 Ramanspektren

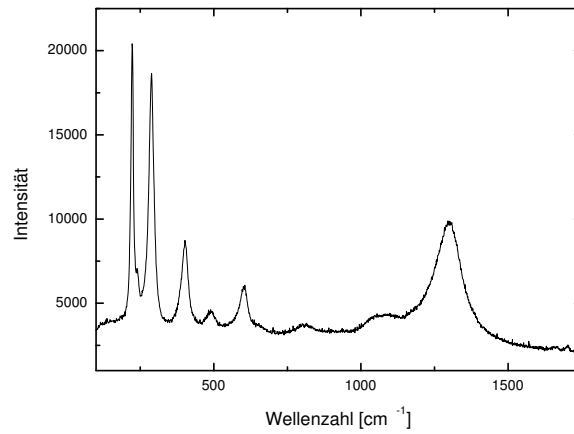


Abbildung 16.1: Das Ramanspektrum von Hämatit Fe_2O_3 aus [88]

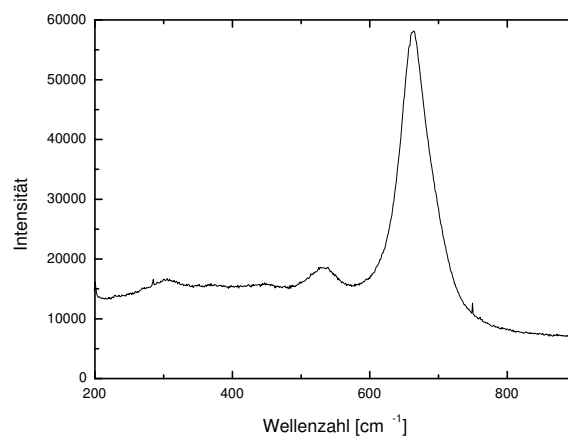


Abbildung 16.2: Das Ramanspektrum von Magnetit Fe_3O_4 aus [88]

16.5 Pourbaix-Diagramme

16.5.1 Pourbaix-Diagramm von Eisen mit Teilreaktionen

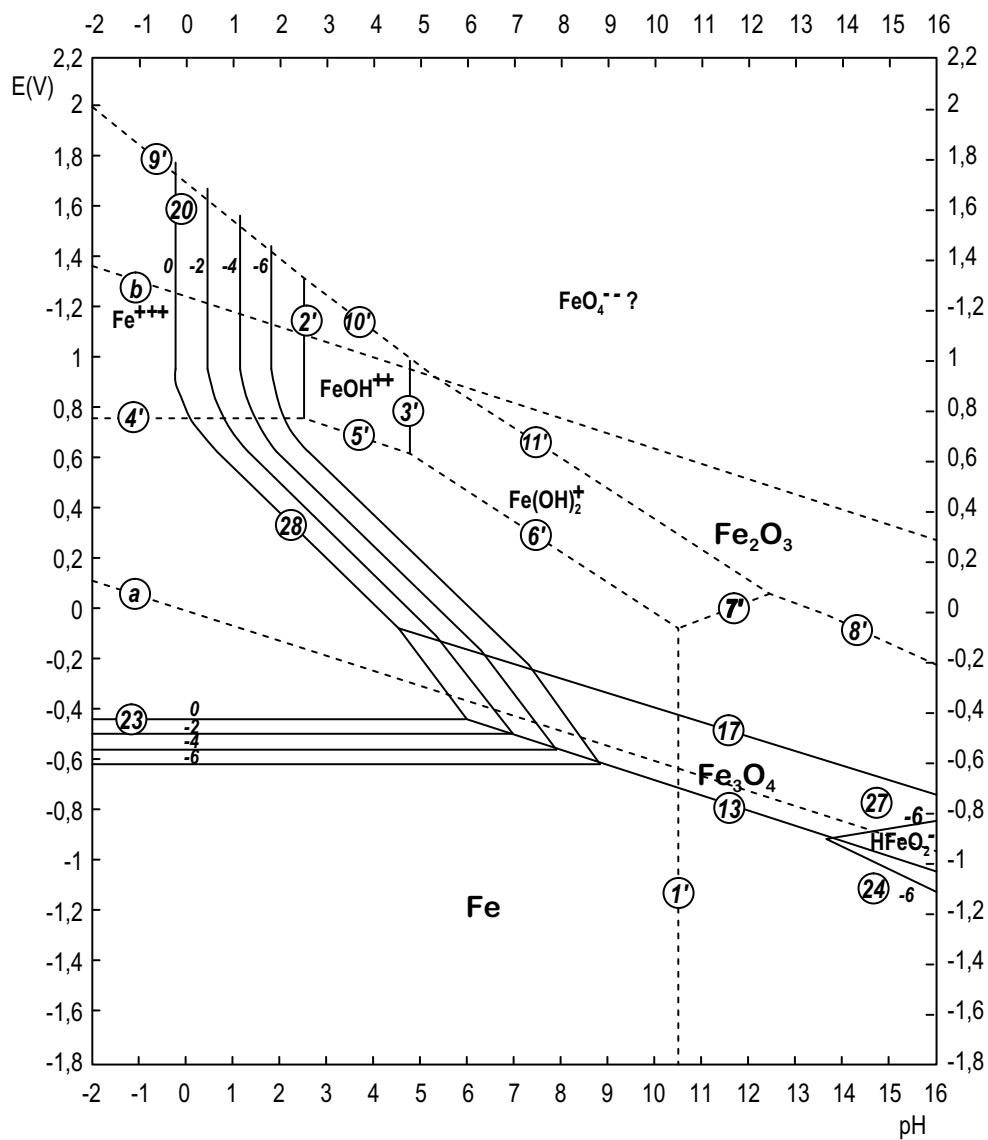
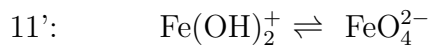
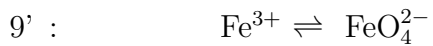
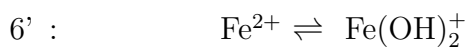
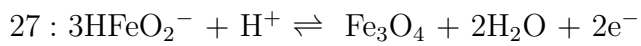
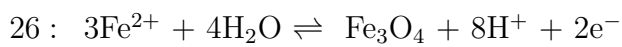
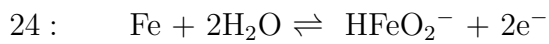
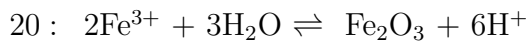
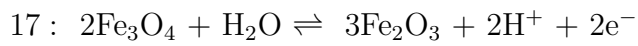
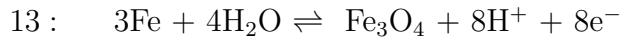


Abbildung 16.3: pH-Potential-Diagramm von Eisen bei 25 °C.

Teilreaktionen an den Phasengrenzen

a: Redoxpotential von Wasserstoff

b: Redoxpotential von Sauerstoff



16.5.2 Pourbaix-Diagramm von Wolfram mit Teilreaktionen

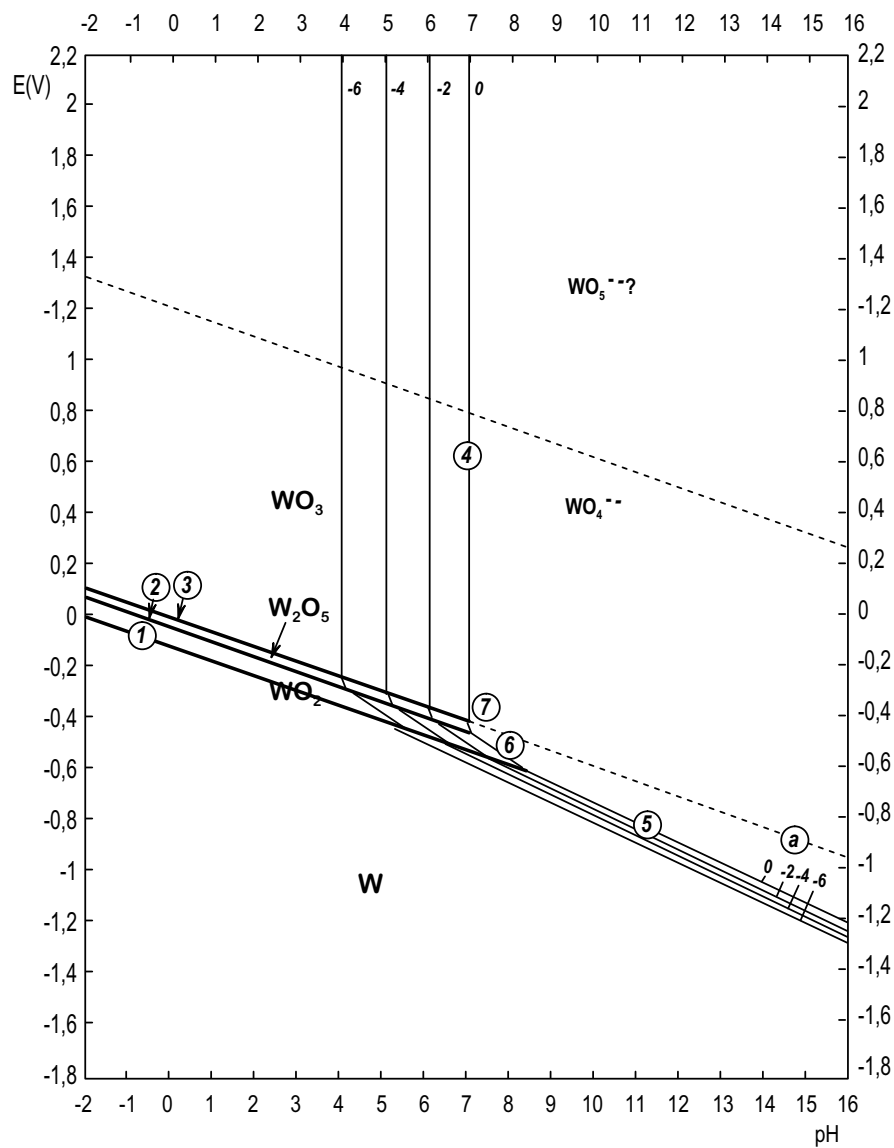


Abbildung 16.4: pH-Potential-Diagramm von Wolfram bei 25 °C.

Teilreaktionen an den Phasengrenzen

- 1: $\text{W} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{WO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$
- 2: $2\text{WO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{W}_2\text{O}_5 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- 3: $\text{W}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{WO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- 4: $\text{WO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{WO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$
- 5: $\text{W} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
- 6: $\text{WO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{WO}^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
- 7: $\text{W}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Literaturverzeichnis

- [1] R.A. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*, Teil I. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg **1987**
- [2] C.M. Egert, *Nat. Ass. Corr. Eng.*, 44, **1987**, 36
- [3] B. Enders, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **1994**
- [4] B. Chapmann, *Glow Discharge*, J. Wiley & Sons, New York, **1980**
- [5] J. L. Vossen und W. Kern (Hrsg.), *Thin Film Processes*, Academic Press, New York, **1978**
- [6] Vorlesungsmanuskripte des 17. IFF-Ferienkurses im Forschungszentrum Jülich *Dünne Schichten und Schichtsysteme*, Forschungszentrum Jülich GmbH, **1986**
- [7] H. Gräfen, *SURTEC*, VDI-Verlag, Berlin, Offenbach, **1983**
- [8] H. M. Gabriel, *Vakuumtechnik*, 31, **1982**, 46
- [9] H. Benninghof, *Metalloberfläche*, 38, **1984**, 248
- [10] H. E. Hintermann, *Metall*, 35, **1981**, 213
- [11] E. Broszeit, H. M. Gabriel, *Z. Werkstofftechnik*, 11, **1980**, 31
- [12] G. Böhm, *Z. Werkstofftechnik*, 15, **1984**, 124
- [13] G.K. Wehner, G. S. Anderson, *Handbook of Thin Film*, McGraw-Hill, New York, **1970**

- [14] R. Behrisch, *Sputtering by particle bombardment I*, Springer, Berlin, **1981**
- [15] H. Oechsner, *Z. Phys.*, 261, **1973**, 37
- [16] H. Fetz, H. Oechsner, *Compt. Rend. VI CIPIG*, 2, **1963**, 39
- [17] S.-Y. Chun, A. Chayahara, A. Kinomura, N. Tsubouchi, C. Heck, Y. Horino, H. Fukui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38, **1999**, L467
- [18] D.T. Tuma, C.L. Chen and D.K.Davies *J. Appl. Phys.*, 49, **1978**, 3821
- [19] J.E. Daalder, *Physica*, 104C, **1981**, 91
- [20] A. Chayahara, Y. Horino, N. Tsubouchi, A. Kinomura, K. Fuji *Phys. Stat. Sol.*, (a)167, **1998**, 405
- [21] Y. Yamamoto, Y. Agawa, Y. Hara, S. Amano, A. Chayahara, Y. Horino, K. Fujii, *Phys. Stat. Sol., IEEE Proc. Int. Conf. on Ion Implantation Technology III* – 98, **1999**, 1148
- [22] H. S. Nalwa (Hrsg.), *Handbook of Thin Film Material*, Vol 1 : Deposition and Processing of Thin Films, Academic Press, Sandiego (Calif.), **2002**
- [23] H. S. Nalwa (Hrsg.), *Handbook of Thin Film Material*, Vol 4 : Semiconductor and Superconductor Thin Film, Academic Press, Sandiego (Calif.), **2002**
- [24] A. M. Sladkov, *Soc. Sci. Rev.*, B3, **1981**, 75
- [25] K. Enke, H. Dimigen, H. Hübsch, *Appl. Phys. Lett.*, 36, **1980**, 291
- [26] C. Donnet, T. LeMogne, L. Ponsonnet et al., *Tribol. Lett.*, 4, **1998**, 259
- [27] A.F. Holleman, E. Wieberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**
- [28] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH-Verlag, Weinheim, **1995**

- [29] L. Gmelin, *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, W Erg.-Bd. A1, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York , **1979**
- [30] B. A. Movchan, A. V. Demchishin, *Phys. Met. Metallor.*, 28, **1969**, 83
- [31] M. H. Francombe, J. W. Mathew, *Epitaxial Growth*, Part A, Academic Press, New York, **1975**
- [32] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, 11, **1974**, 666
- [33] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.*, 12, **1975**, 830
- [34] J. A. Thornton, D. W. Hoffmann, *Thin Solid Films*, 171, **1989**, 5
- [35] C.R.M. Grovenor, H.T.G. Hentzell, D.A. Smith, *J. Acta. Metall*, 32, **1984**, 773
- [36] G. Wranglén, *Korrosion und Korrosionsschutz*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, **1985**
- [37] K.-H. Tostmann, *Korrosion*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, Chichester, **2001**
- [38] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim, Basel, **1990**
- [39] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim, New York, **1987**
- [40] U. Stöckgen, *Dissertation*, Technische Universität Clausthal, **1997**
- [41] K. J. Vetter, *Elektrochim. Acta*, 16, 1924, **1971**
- [42] H.-J. Rieger, *Dissertation*, Freie Universität Berlin, **1989**
- [43] D. F. Kaesche, *Die Korrosion der Metalle*, 2.Aufl., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1979**
- [44] W. Feitknecht, *J. Elektrochem.*, 63, **1929**, 34
- [45] W. Feitknecht, G. Keller, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 262, **1950**, 61

- [46] W. Feitknecht, R. Giovanoli, W. Michaelis, M. Müller *Z. anorg. allgem. Chem.*, 417, **1957**, 114
- [47] U. R. Evans, *Trans. Inst. Metal. Finish*, 37, **1960**, 1
- [48] U. R. Evans, *Corr. Sci.*, 9, **1969**, 813
- [49] U. R. Evans, C. A. Taylor, *Corr. Sci.*, 13, **1973**, 227
- [50] U. R. Evans, *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Edward Arnold Lid., **1960**
- [51] G. Bohnsack, *liebigs Ann. Chem.*, **1974**, 1035
- [52] K. Bohnenkampf, *Arch. Eisenhüttenwesen*, 47, **1976**, 253, 751
- [53] Forschungsheft Stahl der EGKS, *Über die Sauerstoffkorrosion des Eisens*, EUR 5323 d, Luxemburg, **1960**
- [54] H. Worch, W. Forker, D. Rahner, *Werkstoffe und Korrosion*, 34, **1983**, 402
- [55] D. Geana, A. A. El Miligy, W. J. Lorenz, *Corros. Sci.*, 13, **1973**, 505; 14, **1974**, 657
- [56] J. A. Bardwell, B. MacDougall, M.J. Graham, *J. electrochem. Soc.*, 135, **1988**, 413
- [57] E. B. Castro, J.R. Vilche, A. J. Arvia, *Corros. Sci.*, 32, **1991**, 37
- [58] M. E. Vela, J. R. Vilche, A. J. Arvia, *J. Appl. Electrochem.*, 16, **1986**, 490
- [59] K. Takahashi, J. A. Bardwell, B. MacDougall, M. J. Graham, *Electrochim. Act.*, 37, **1992**, 477
- [60] R. Schrebler, L. Basaez, I. Gardiazabal, *Bol. Soc. Chil. Quim.*, 36, **1991**, 65
- [61] M.C. Bloom, L. Goldberg, *Corr.Sci.*, 5, **1965**, 623
- [62] C. Wagner, *Corr. Sci.*, 5, **1965**, 751

- [63] C. Wagner, *Bunsenges. Phys. Chem.*, 77, **1973**, 1090
- [64] D.A. Skoog, J.J. Leary, *Instrumentelle Analytik*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1992**
- [65] G. Foti, J.W. Wagner et al., *Ion beam handbook for material analysis*, Academic Press, New York, **1977**
- [66] J.A. Borders, In: D.M. Hercules, *Contemporary topics in analytical and clinical chemistry*, Plenum Press, New York, **1978**
- [67] R. Aidam, *Dissertation*, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Physik der Universität Karlsruhe, **1999**
- [68] G. Linker, *Dissertation*, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Physik der Universität Karlsruhe, **1981**
- [69] W.K. Chu, J.W. Mayer, M.A. Nicolet, *Backscattering Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1978**
- [70] J.F. Ziegler, W.K. Chu, *Energy Loss and Backscattering of He-Ions in Matter*, RC 4288, **1973**
- [71] S. Fegler, J.W. Heckman Jr., K.L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**
- [72] W.J. Bartz (Hrsg.), *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikroereichsanalyse*, Kontakt & Studium Band 444, Expert-Verlag, Technische Akademie Esslingen, **1994**
- [73] R. Eckert, *Sehen heißt wissen*, Druckerei E. Kurz & Co., Stuttgart **1998**
- [74] W. Schmickler, *Grundlage der Elektrochemie*, Vieweg-Verlag, Braunschweig, Wiesbaden, **1996**
- [75] D.R. Lide (Hrsg.), *CRC Handbook of chemistry and physics*, 81 st ed., CRC Press, Boca Raton. Fla, **2000**

- [76] G. G. Log, J. B. Kruger, D. R. Black, M. Kuriyama, *J. Electroanal. Chem.*, 150, **1983**, 693
- [77] G. G. Log, J. B. Kruger, D. R. Black, M. Kuriyama, *J. Electroanal. Chem.*, 130, **1983**, 240
- [78] F. Tuinstra, J. K. Koenig, *J. Chem. Phys.*, 53, **1970**, 1126
- [79] N. Sato, *Electrochimica. Acta.*, 16, **1971**, 1683
- [80] R. P. Vidano, D. B. Fischbach et al., *Solid. State. Comm.*, 39, **1981**, 341
- [81] D. G. McCulloch, D. R. McKenzie, S. Praver, *Philos. Mag.*, A 72, **1995**, 1031
- [82] Y.-Y. Lee, W. Ensinger, B. Enders et al., *Surf. Coat. Technol.*, 158, **2002**, 588
- [83] E. Kunze (Hrsg.), *Korrosion und Korrosionsschutz*, Band 2, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**
- [84] A. Rahmel, W. Schwenk, *Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen*, Verlag-Chemie, Weinheim, New York, **1977**
- [85] N. Sato, K. Kudo, T. Noda *Corrosion science*, 10, **1970**, 785
- [86] J. O'M. Bockris, M.A. Genshaw, et al., *Electrochimica Acta*, 16, **1971**, 1859
- [87] R. P. Frankenthal, *Electrochimica Acta*, 16, **1971**, 1845
- [88] Datenbank unter der Internet-Adresse www.spectroscopynow.com

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Ensinger danke ich herzlich für die Unterstützung und sein Interesse am Gelingen dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr. Wolf möchte ich für die Bereitschaft danken, diese Arbeit zu begutachten.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Burkard Enders, der die Idee dieser Arbeit hatte, und auf dessen Betreuung und Hilfe ich mich jederzeit verlassen konnte.

Für die CVAD-Probenherstellung und die RBS-Messung bedanke ich mich bei Dr. Claire Heck beim AIST Kansai in Osaka (Japan).

Dr. Kerstin Volz, Siegfried Nau und Thorsten Torunski beim WZMW danke ich für die REM-Aufnahmen.

Bei Dr. Weller bedanke ich mich für die Aufnahme der Raman-Spektren.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises (auch ehemalige) wie Christoph Sundermann, Dr. Claudia Böhme, Henrik Junclas, Dr. Isabell Trümpler, Dr. Melanie Less, Nicole Pammer, Dr. Oswin Lensch, Stefanie Pötz und Thomas Zimmermann danke ich für das tolle Arbeitsklima und die schöne Zeit, die mir als die schönste Zeit in Marburg immer in Erinnerung bleiben wird. Meinem Laborkollege Falk Sittner möchte ich für das Korrekturlesen und die nette Nachbarschaft danken.

Frau Becht-Schröder danke ich für das sehr angenehme Arbeitsklima und die Einarbeitung, die bei meiner eigenen Literaturrecherche sehr hilfreich war.

Ich danke allen Mitgliedern der koreanischen Kirchengemeinde in Marburg, die für mich immer eine seelische Unterstützung waren.

Meinen Freundinnen Ling Guo und Young-Hee Kim möchte ich ebenso danken, da sie immer für mich da waren.

Meinem Freund Konrad Schwanitz möchte ich für das Korrekturlesen und seinen Beistand danken.

Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei meiner Familie in Korea, die trotz der Entfernung im Gedanken immer bei mir war.

Mein innigster Dank gilt Gott, der mir ermöglicht hat diese Arbeit anzufertigen.